



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

KOROZE BIODEGRADABILNÍCH HOŘČÍKOVÝCH SLITIN V HANKOVÝCH ROZTOCÍCH

CORROSION OF BIODEGRADABLE MAGNESIUM ALLOYS IN HANK'S SOLUTIONS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Petr Faltejsek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Pavel Doležal, Ph.D.

BRNO 2016

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Bc. Petr Faltejsek**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Pavel Doležal, Ph.D.**
Akademický rok: 2015/16

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Koroze biodegradabilních hořčíkových slitin v Hankových roztocích

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Navržení metodiky in-situ hodnocení degradace u vybraných hořčíkových slitin pomocí AFM v SBF roztocích. Studium degradace hořčíkových slitin v chemicky rozdílném korozním prostředí simulující tělní tekutiny (SBF – Hankovy roztoky). Pro pilotní studie budou použity hořčíkové slitiny AZ31 a AZ61, vyrobené pokročilou metodou squeeze casting. Hodnocení vlivu chemického složení a struktury na degradační vlastnosti těchto slitin.

Cíle diplomové práce:

Cílem práce je hodnocení vlivu výroby, chemického složení a struktury hořčíkových slitin na mechanismy korozní degradace v simulovaných tělních tekutinách. Návrh a ověření metodiky in-situ studia degradace hořčíkových slitin v SBF roztocích pomocí AFM.

Seznam literatury:

Ghali, E.: Corrosion Resistance of Aluminium and Magnesium Alloys-Understanding, Performance and Testing. New Jersey: John Wiley and Sons, 2010. 719p. ISBN 9780471715764.

Yun, Z. et al.: Revolutionizing biodegradable metals. Materials Today. 2009, 12, 10, p. 22-32.

Atrens, A., Liu, M., Abidin, N. I. Z.: Corrosion mechanism applicable to biodegradable magnesium implants. Materials Science and Engineering. 2011.

GU, X-N., ZHENG, Y-F. A review on magnesium alloys as biodegradable materials. Chemistry and Matreial Science. 2010, 4, 2, s. 111-115.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý,
CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický,
Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Cílem práce bylo navržení metodiky in-situ hodnocení degradace u vybraných hořčíkových slitin pomocí AFM v SBF roztocích. Studium degradace hořčíkových slitin v chemicky rozdílném korozním prostředí simulující tělní tekutiny (SBF – Hankovy roztoky). Pro pilotní studie byly použity hořčíkové slitiny AZ31 a AZ61 vyrobené pokročilou metodou squeeze casting. Součástí práce bylo hodnocení vlivu chemického složení a struktury na degradační vlastnosti těchto slitin.

ABSTRACT

The aim of the thesis was to design a methodology for in-situ evaluation of degradation of selected magnesium alloys using AFM in SBF solutions. Study of the degradation of magnesium alloys in a chemically different corrosive environments of simulated body fluid (SBF - Hank's solution). For the pilot study were used magnesium alloys AZ31 and AZ61, manufactured by advanced method of squeeze casting. Part of the thesis was to evaluate the influence of the chemical composition and structure on the degradation properties of these alloys.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hořčík, AFM, koroze

KEYWORDS

Magnesium, AFM, corrosion

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

FALTEJSEK, P. Koroze biodegradabilních hořčíkových slitin v Hankových roztocích. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 68 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Pavel Doležal, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Já, Petr Faltejsek, prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité prameny a literaturu.

V Brně dne 27. 5. 2016

Petr Faltejsek

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych tímto poděkoval mému vedoucí diplomové práce Ing. Pavlu Doležalovi Ph.D. za cenné připomínky, rady a vedení při vypracování této práce. Dále Mgr. Lukáši Fojtovi Ph.D. z BFÚ Akademie Věd České Republiky, v.v.i. za spolupráci a rady. A nakonec své rodině za trpělivost a psychickou podporu.

Obsah

1. Úvod.....	10
2. Cíle práce	11
3. Literární přehled problematiky.....	12
3.1. Přísadové prvky a výroba hořčíkových slitin.....	12
3.2. Slitiny hořčíku typu AZ.....	16
3.3. Koroze hořčíku a jeho slitin	18
3.3.1. Princip korozní degradace hořčíkových slitin	18
3.3.2. Efekt prostředí	20
3.3.3. Způsoby hodnocení degradace hořčíkových slitin	24
3.4. Koroze hořčíkových slitin typu AZ.....	27
3.4.1. Typy korozního napadání u slitin AZ	27
3.4.2. Ovlivnění korozních vlastností slitin typu AZ.....	29
3.4.3. Vlastnosti slitin typu AZ v korozních prostředích	32
3.4.4. Studium korozních vlastností metodou AFM	38
4. Experimentální část.....	41
4.1. Experimentální materiál	41
4.2. Metodická část experimentální práce	41
4.3. Výsledky experimentů.....	43
4.3.1. Korozní degradace slitiny AZ31 v SBF.....	43
4.3.2. Korozní degradace slitiny AZ31 v SBF+.....	48
4.3.3. Korozní degradace slitiny AZ61 SBF	53
4.3.4. Korozní degradace slitiny AZ61 SBF+	56
5. Diskuze výsledků	60
6. Závěry	63
7. Přehled použitých zkratk a symbolů.....	64
8. Seznam použité literatury	65

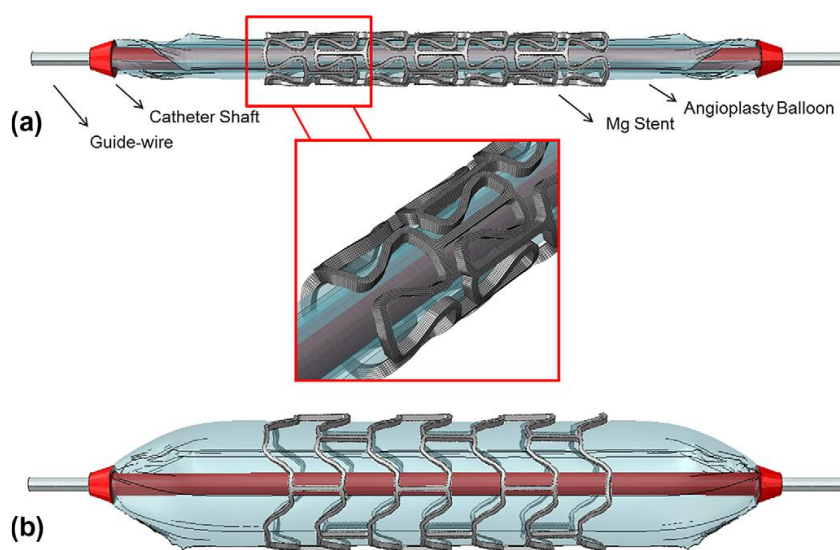
1. Úvod

Použití hořčíkových slitin AZ31 a AZ61 je doposud pouze teoretické, přesto je jejich potenciál jako biodegradabilního materiálu využitelného na medicínské účely nezpochybnitelný. I přesto, že se doposud provádí pouze testy s využitím dvojice těchto (a nejen těchto) hořčíkových slitin, již nyní se uvažuje o jejich využití například na stenty (Obr. 1.1) a další medicínské aplikace, ve kterých je cílem pouze dočasný úkol invazivního prostředku.

V tom se skrývá obecná výhoda a požadavek všech biodegradabilních implantátů a aplikací. Lidský organismus těžce snáší jakýkoliv invazivní zákrok (operaci) a pokud můžeme zaručit, že se požadovaný implantát v lidském těle rozloží poté, co splní svůj úkol, odstraníme tak nutnost dalšího invazivního zákroku a přispějeme tak nejen k pacientovu pohodlí. Navíc můžeme tímto způsobem zajistit i snadnější léčbu dopravením potřebných léčiv a prvků, které se podílejí na léčbě pacienta.

Koronární stenty jsou jedním z příkladů plánovaného použití těchto slitin. Stenty mají jen dočasnou úlohu v lidském organismu a není žádoucí, aby v něm byly příliš dlouho po splnění úkolu, neboť by se jejich kladný účinek mohl změnit v záporný. Pokud se však rozloží po splnění úkolu v lidském těle, není problém s jejich obtížnou odstranitelností a pacient tak může předejít obtížím spojeným s jakýmkoliv zásahem do jeho těla. Stenty, stejně jakékoliv další implantáty, jsou lidským tělem brány jako cizí tělesa a lidské tělo na jejich přítomnost jen málokdy reaguje pozitivně.

Plány a teorie použití těchto slitin jsou obšírné a výhody nepopíratelné. Přesto je třeba zvážit mnohé faktory, které mají na jejich využití vliv. Jakákoliv biodegradace musí být skutečně bio. To znamená, že všechny korozní produkty musí být lidským tělem kladně přijaty a zpracovány, aby nedocházelo k intoxikaci organismu. Proto je nutné sledovat korozní chování těchto slitin, neboť je třeba dosáhnout takové rychlosti, při které je obsah uvolňovaných prvků pro lidské tělo přijatelný.



Obr. 1.1 Hořčíkový stent a systém pro jeho „doručení“ na potřebné místo uvnitř arterie [1]

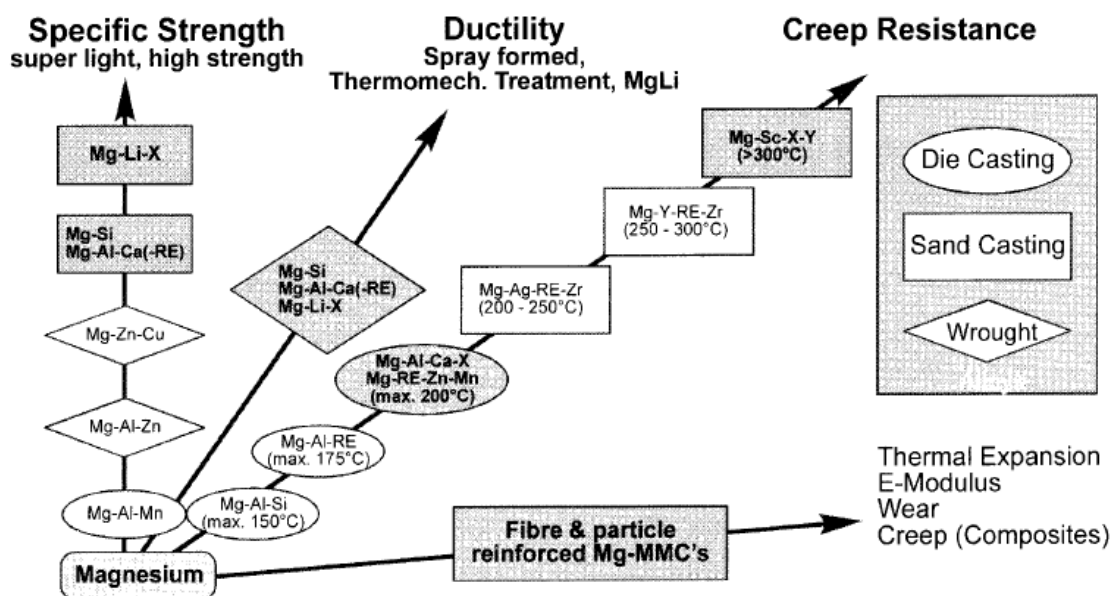
2. Cíle práce

Cílem práce je hodnocení vlivu výroby, chemického složení a struktury hořčíkových slitin AZ31 a AZ61 vyrobených pokročilou metodou squeeze casting na mechanismy korozní degradace v simulovaných tělních tekutinách. Návrh a ověření metodiky in-situ studia degradace hořčíkových slitin v roztocích simulovaných tělních tekutin (SBF – Hankovy roztoky) pomocí AFM.

3. Literární přehled problematiky

3.1. Přísadové prvky a výroba hořčíkových slitin

Přísadové prvky hrají v hořčíkových slitinách velmi důležitou úlohu. Jejich přidáním do slitiny dosahujeme změny mechanických vlastností a jejich zlepšení vzhledem k aplikacím, na které hodláme daný materiál použít (obr. 3.1.1). O to důležitější je správná volba přísadových prvků a jejich koncentrace v případě hořčíkových slitin používaných na implantáty v medicíně.



Obr. 3.1.1 Směry vývoje hořčíkových slitin [2]

Mezi důležité faktory přísadových prvků patří jejich biokompatibilita a také to, jak ovlivní rychlost degradace implantátu v kontaktu s tělními tekutinami. Biokompatibilita je důležitá vzhledem k interakci implantátu s lidskou tkání. Především pak v případě implantátů z degradabilních slitin, kdy dochází k přímé reakci a ovlivnění lidského organismu produkty degradace. Tyto produkty nesmí být pro lidský organismus toxické a ohrožovat tak zdraví pacienta [3].

Degradace implantátu způsobená korozí může mít za následek uvolnění příliš vysokého obsahu hořčíku a případných škodlivých přísadových prvků do lidského organismu a způsobit tak cytotoxicitu. Proto je důležité pozorovat vliv přísadových prvků na rychlost této degradace [3].

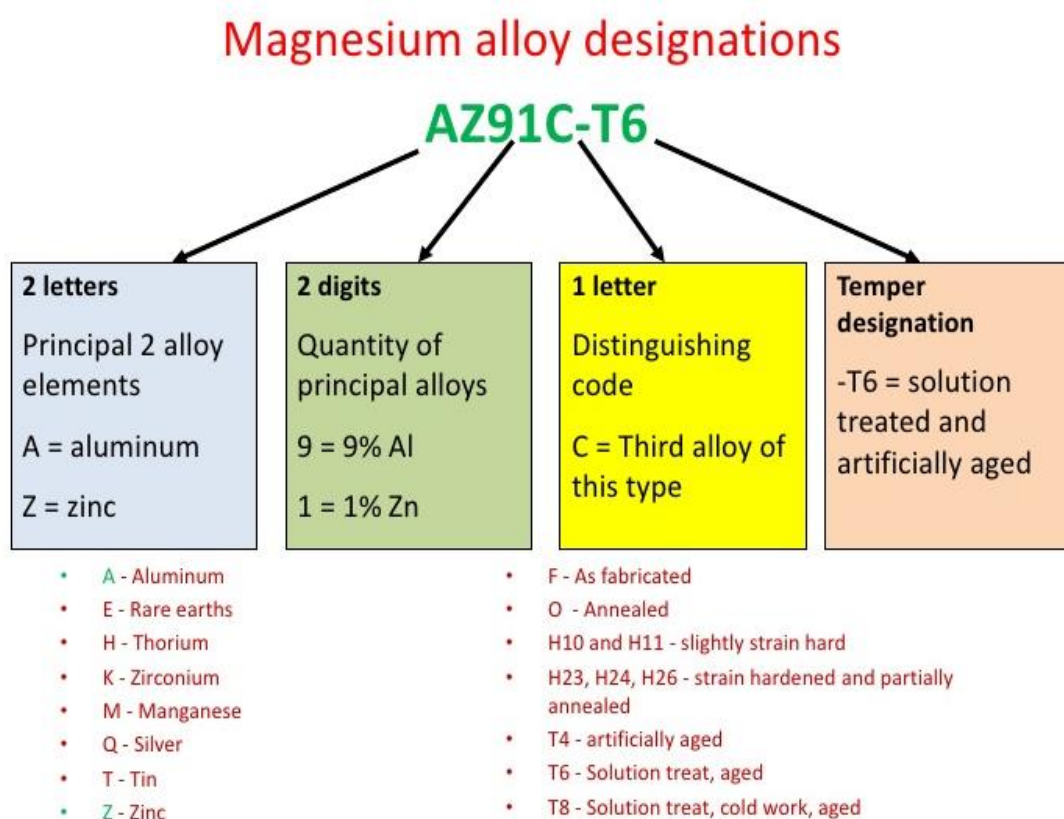
Hodnocení biokompatibility lze provést dvěma způsoby. Přímým kontaktem, kde jsou buňky nasazeny přímo na zkušební vzorek. A nepřímou metodou, kde se využívá extrahovaných testovacích roztoků [3].

Nejčastěji je využíváno právě oněch nepřímých testů v roztocích, kde jsou vzorky nejprve vystaveny vhodným roztokům pro různé časové intervaly a následně je roztok extrahován a použit pro buněčné kultury. Naopak metody přímé jsou využívány méně vzhledem k problémům, které je provázejí. Jedním z nich je změna povrchu, ke které dochází při rychlé degradaci v počáteční fázi. Tato změna má za následek horší ulpívání buněk na povrchu a je tak problematické na něm buňky kultivovat [3].

V této práci se pojednává o AZ hořčíkových slitinách, pro které jsou význačné přísadové prvky hliník a zinek. Příkladem necht' jsou slitiny AZ91D, AZ31 a AZ61 [3].

Značení hořčíkových slitin

Značení dle ASTM má následující tvar (Obr. 3.1.2). V první části jsou písmeny určeny dva hlavní přísadové prvky, jako jsou například hliník (A) a zinek (Z) v pořadí určené jejich obsahem. Následně v druhé části jsou dvěma čísly určeny jejich obsahy v procentech (zaokrouhleny na celá čísla). Ve třetí části je určen písmenem rozlišovací kód. Čtvrtá za pomlčkou pak tepelné zpracování, které slitina prodělala. [4]



Obr. 3.1.2 Značení hořčíkových slitin dle ASTM [5]

Hliník (Al)

Zvyšuje pevnost, tvrdost a zlepšuje slévatelnost slitiny. Dosahuje maximální rozpustnosti 12,7 hm. % a to při teplotě 437°C, přičemž pokud mají slitiny více jak 6 hm. % hliníku, lze je tepelně zpracovávat a dosahují nejlepšího poměru mezi pevností a houževnatostí. Jen výjimečně se v případě užitkových slitin odlévají slitiny s více než 10

hm. % hliníku. Korozní odolnost hořčíkových slitin se přidáním hliníku zlepšuje především v případě kontaktu slitiny se slanými tekutinami [4, 6].

Často se využívá jeho kombinace se zinkem, neboť se tak dosahuje lepší tekutosti a slitiny se stávají žáropevné [4,6].

Normální hladina hliníku v krevním séru je v rozmezí 2,1 – 4,8 $\mu\text{g/l}$. Jako takový nepatří hliník mezi organismu prospěšné prvky, neboť je neurotoxický a ovlivňuje funkce hematoencefalické bariéry. Též může způsobit poškození svalových vláken a snižuje životaschopnost osteoklastů. Dle některých teorií může být rizikovým faktorem při Alzheimerově nemoci. To však není plně ověřeno. [3, 7, 8].

Příkladem budiž slitina AZ91 na které byly prováděny *in vivo* testy, při kterých byla zjištěna zvýšená aktivita osteoblastů na femurech morčete. Nebyl též pozorován žádný negativní efekt v přítomnosti MG-63 a HBDC (Human bone derived cells) u slitiny AZ91D v extraktu roztoku. Při použití extraktu z Mg-1Al s koncentrací hliníku cca $20 \pm 7 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ nevyvolal žádnou významnou cytotoxicitu na testovaných buňkách [3].

Zinek (Zn)

Podobně jako hliník patří zinek mezi jedny z nejlepších a nejpříznivějších přísadových prvků v hořčíkových slitinách. Právě kombinace hliníku a zinku se často využívá, neboť takové slitiny získávají zvýšenou pevnost za pokojové teploty. Nicméně, při překročení 1 hm. % zinku v hořčíkové slitině v kombinaci se 7-10 hm. % hliníku může docházet ke křehkosti za vyšších teplot. Také se používá v kombinaci se zirkoniem, prvky vzácných zemin, nebo thoriem k precipitačnímu vytvrzení hořčíkové slitiny, což zvyšuje pevnost. Navíc se podílí podobně jako mangan na potlačení efektu železa a niklu, jež by se mohly vyskytovat ve slitině a snižovat tak korozní odolnost [4, 6].

V krevním séru je jeho běžná hladina 12,4– 17,4 $\mu\text{mol/l}$. Zinek patří mezi stopové prvky a je nezbytný pro lidský organismus. Navíc je klíčovým prvkem důležitým pro funkci imunitního systému. Slouží jako faktor pro specifické enzymy v kostech a chrupavkách. Při vyšších koncentracích se stává neurotoxickým a může bránit ve vývoji kostí [7, 8].

Vápník (Ca)

Přidává se jen ve velmi malém množství, umožňuje lepší kontrolu metalurgických procesů. Snižuje oxidaci jak v tavenině a tak i při následném tepelném zpracování odlitku. Navíc zlepšuje válcovatelnost a snižuje povrchové napětí. Nesmí však být překročen obsah 0,3 hm. % jinak se zvýší náchylnost slitiny k praskání při svařování [6, 9].

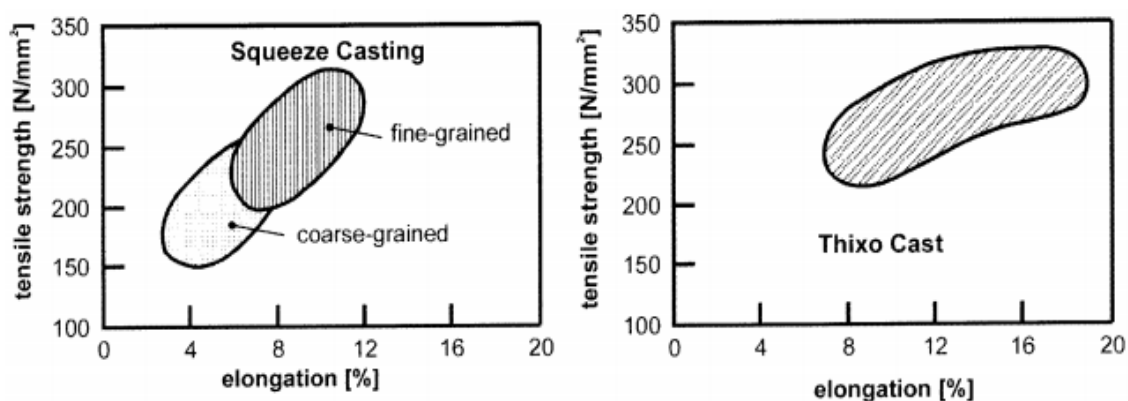
Běžná hladina vápníku v krevním séru je 0,919 – 0,993 mg/l a nachází se převážně v kostech a zubech. V lidském organismu je vápník nejrozšířenějším prvkem, přičemž v průměru má váhu 1-1,1 kg. Vápník funguje jako aktivátor a stabilizátor enzymů a také se podílí na srážení krve. Jeho obsah v krevním je přísně regulován podle homeostázy kostí, ledvinového a střevního mechanismu. V případě metabolické poruchy organismu může dojít ke koncentraci vápníku a tvorbě vápníkových uskupení (ledvinových kamenů) [7, 8].

Výroba hořčíkových slitin

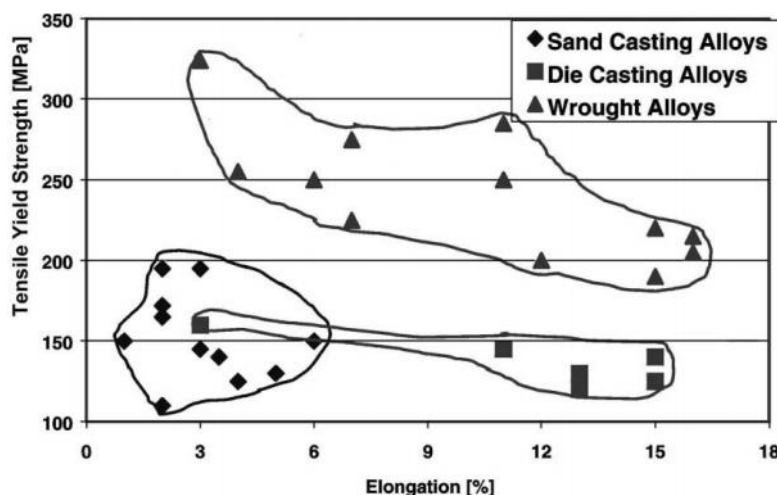
Existuje relativně mnoho způsobů výroby hořčíkových slitin. Hořčík lze vyrábět více méně všemi možnými způsoby gravitačního nebo tlakového lití. Například odléváním do pískové, či trvalé formy. Vybraná metoda závisí na mnoha faktorech, mezi které lze zařadit požadované vlastnosti odlitku, množství odlévaných výrobků, tvar a další [2].

V případě licích metod je nejčastěji používanou technologií metoda tlakového lití, která má mnoho výhod oproti starším metodám odlévání. Jmenujme například vysokou přesnost odlévání, kvalitní povrch a strukturu a možnost odlévat tenkostěnné a komplexní struktury. Metoda má samozřejmě i své nevýhody a proto byl nutný pokrok s cílem nevýhody eliminovat. Jedním z produktů pokroku jsou metoda „squeeze casting“ a thixotropní lití, které vykazují dobré mechanické vlastnosti (obr. 3.1.3) [2].

Porovnání mechanických vlastností respektive závislosti pevnosti v tahu na prodloužení u jednotlivých metod výroby hořčíkových slitin lze najít na obrázku 3.1.4, ze kterého jsou zřejmé výhody tlakového lití oproti odlévání do pískových forem, či tvářeným slitinám [10]



Obr. 3.1.3 Grafy závislosti pevnosti v tahu a prodloužení pro squeeze casting a thixotropní lití slitiny AZ91T4 [2]



Obr. 3.1.4 Graf závislosti pevnosti v tahu na prodloužení u slitin hořčíku [10].

3.2. Slitiny hořčíku typu AZ

Hořčíkové slitiny typu AZ, jsou slitiny, jejichž hlavními přísadovými prvky jsou hliník a zinek. Tyto slitiny lze vyrábět pomocí různých metod zmíněných již v předchozí kapitole. V tabulce 3.2.1 jsou některé mechanické vlastnosti příkladové slitiny AZ91, jež byla odlita různými metodami [11].

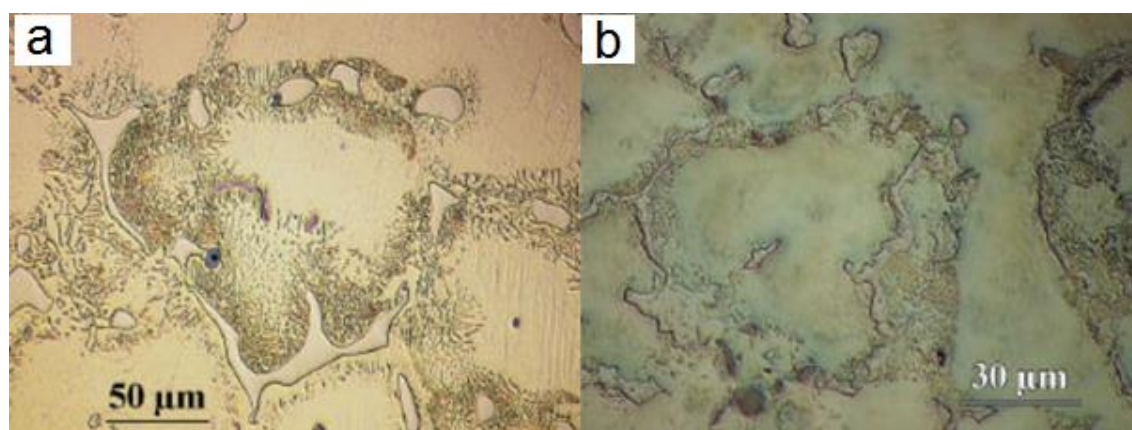
Tab. 3.2.1 Mechanické vlastnosti slitiny AZ91 po odlití různými metodami [11]

	Typ výroby	Pevnost v tahu [MPa]	Mez kluzu [MPa]
AZ91	Lití do písku	135	95
	Tlakové lití	200	125
	Chill casting	170	100

V tabulce 3.2.2 je poté porovnání vlastností lití do písku a lití modernější metodou squeeze casting, kde je zřejmé, že metoda squeeze casting dosahuje skutečně lepších vlastností než metoda lití do písku. Pro porovnání mikrostruktur při použití těchto dvou metod slouží obrázek 3.2.1 [12].

Tab. 3.2.2 Porovnání mech. vlastností slitiny AZ91 při lití do písku a metodou squeeze casting [12]

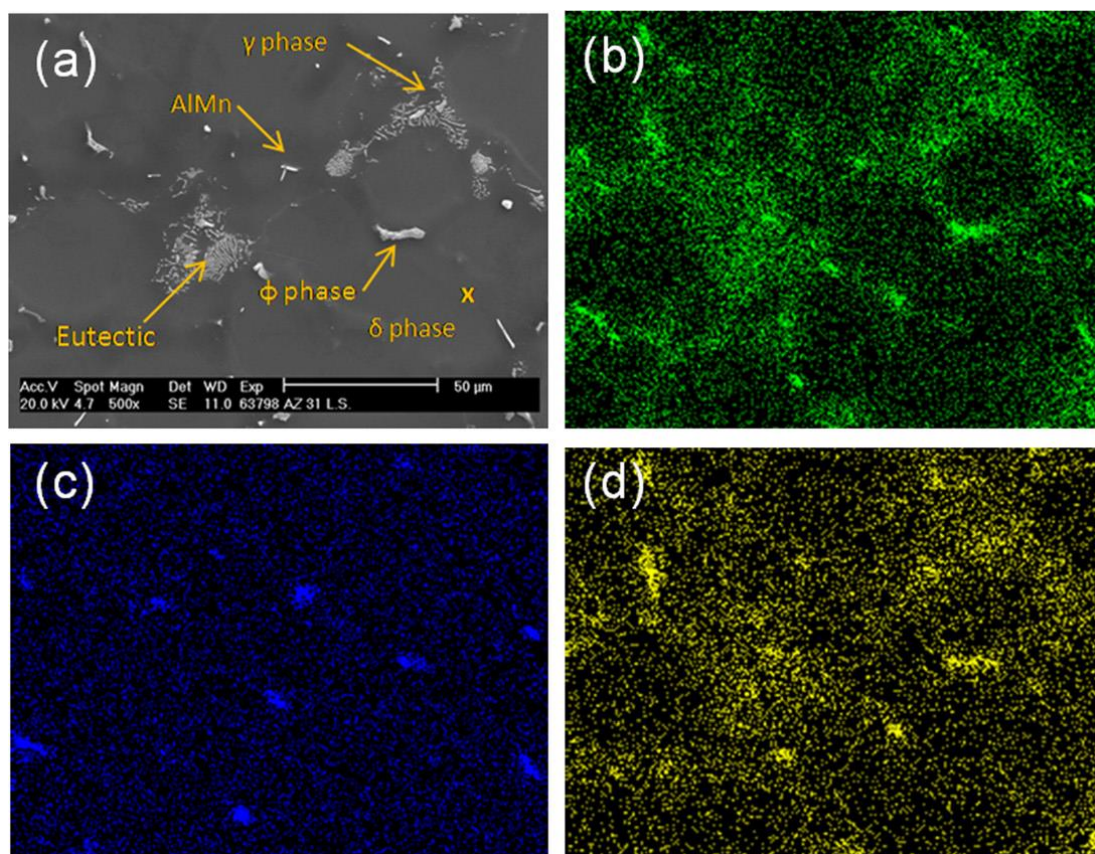
	Typ výroby	Pevnost v tahu [MPa]	Mez kluzu [MPa]	Tažnost [%]
AZ91	Lití do písku	125	85	3,2
	Squeeze casting	169	99,1	3,4



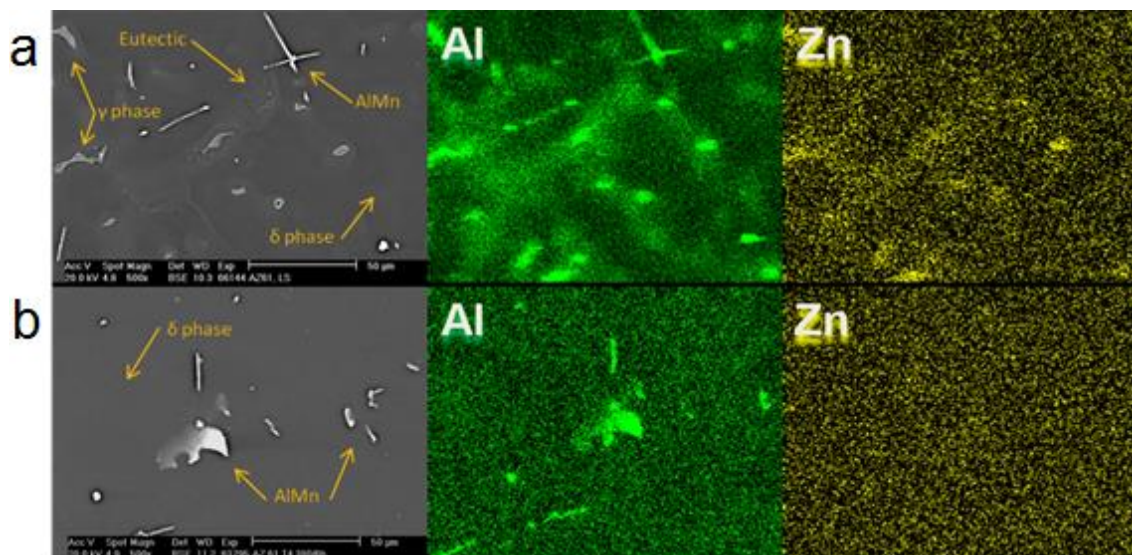
Obr. 3.2.1 Struktura materiálu litého do písku (A), struktura materiálu litého metodou squeeze casting (B) [12]

Další ukázkové mikrostruktury slitiny typu AZ jsou na obrázku 3.2.2 a 3.2.3, kde pozorujeme strukturou tvořenou tuhým roztokem δ fáze, intermetalickými fázemi γ ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) a ϕ ($\text{Mg}_{21}(\text{Al},\text{Zn})_{17}$), eutektikum ($\delta + \gamma$) a částice na bázi AlMn . Materiál je heterogenní, což je zřejmé z analýzy distribuce prvků (obr. 3.2.1.), kde pozorujeme

oblasti δ -fáze bohaté na zinek a hliník podél hranic zrn. Rozdíl obsahu Al mezi δ -fází a obohacenou δ -fází jsou 3 hm. % [13].



Obr. 3.2.2 (a) Mikrofotografie slitiny AZ31 získaná pomocí sekundárních elektronů a mapy prvků měřených pomocí EDS. (b) hliník, (c) Mangan, (d) zinek [13]



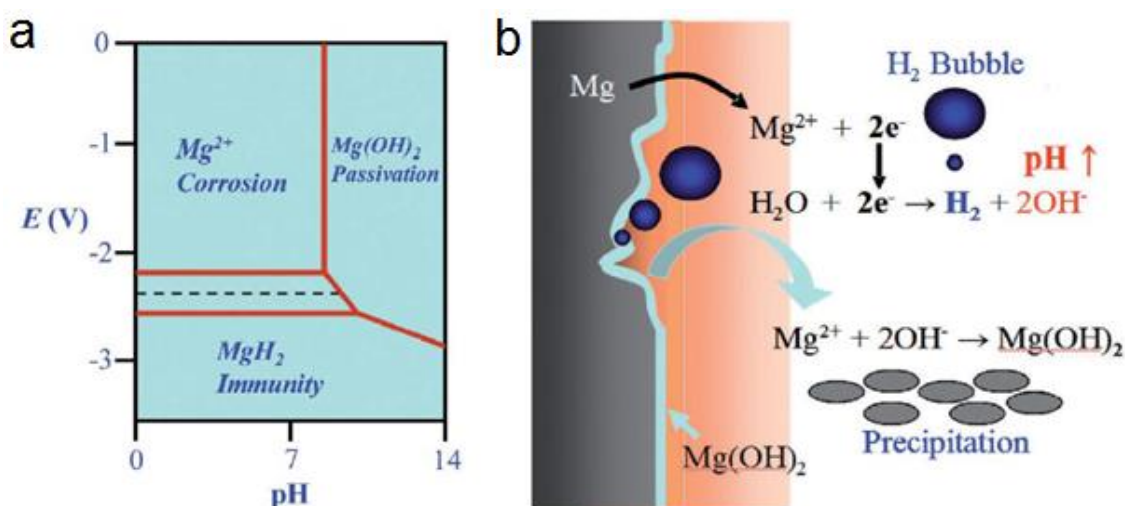
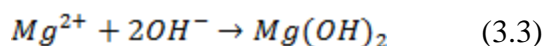
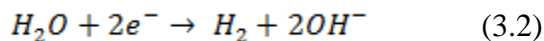
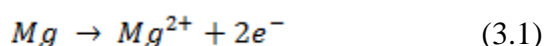
Obr. 3.2.3 Mikrofotografie slitiny AZ61 (Mg-6Al-1Zn) získaná pomocí sekundárních elektronů a mapy prvků měřených pomocí EDS po odlití metodou squeeze casting (a), po tepelném zpracování 380°C/6hrs (b) [14]

3.3. Koroze hořčíku a jeho slitin

3.3.1. Princip korozní degradace hořčíkových slitin

Standardní elektronový potenciál hořčíku je -2,37 eV. Takto negativní potenciál je důvodem, proč se hořčík používá často jako takzvaná obětovaná anoda při korozní ochraně kovových materiálů. Obecně platí, že korozní rychlost hořčíku na vzduchu je nízká, ale rapidně vzroste v případě chloridových a sulfátových prostředích. Samotnou rychlost koroze lze kontrolovat jak změnou pH tak změnou potenciálu, jak vyplývá z Pourbaixova diagramu (obr 3.3) [15].

Degradací procesy biodegradabilního implantátu z hořčíku jsou komplexní (obr. 3.3.1). V první fázi proběhne anodická reakce, při které dochází k disociaci hořčíku a vzniku Mg^{2+} a dvou volných elektronů (rovnice 3.1.). Vlivem vodného prostředí v okolí implantátu dochází katodickou reakcí k slučování volných elektronů s vodou (rovnice 3.2) a následně vzniku krystalického filmu složeného z $Mg(OH)_2$ (rovnice 3.3). Též se uvolní plynný H_2 , který může způsobit vodíkové praskání a také problémy pro lidský organismus [3, 15, 16].



Obr. 3.3.1 Pourbaixův diagram rovnováhy systému Mg-H₂O v přítomnosti plynného H₂ za teploty 25°C (a) a znázorněný průběh korozního rozpadu hořčíku (b) [15].

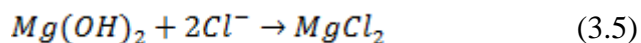
Vzhledem k biologickým aplikacím je třeba kontrolovat jak vývoj vodíku (H₂) a hydroxylových skupin (OH⁻), tak hydroxidu vápenatého (Mg(OH)₂). Každý z těchto

produktů má charakteristické vlastnosti a vliv na implantát a lidský organismus. Hydroxid vápenatý má nízkou rozpustnost ve vodě a může se zformovat na povrchu poté, co dojde k vyvázání částic z povrchu implantátu. V případě vodíku dochází k vytváření vodíkových bublin na místech koroze. To skýtá problém, neboť je velmi obtížné dostat plyný vodík z lidského těla do atmosféry a navíc je vodík samotný toxický pro lidské tkáně. Během korozního procesu se uvolní z každého miligramu jeden mililitr plynného vodíku. Dalším problémem je lokální navýšení pH v místech koroze z důvodu přítomnosti hydroxylových skupin. Vyšší pH pak inhibuje buněčnou proliferaci a tvorbu tkáně [15].

Skutečný průběh degradace, která probíhá *in vivo*, lze nasimulovat v laboratorních podmínkách *in vitro* s využitím elektrolytů s odpovídajícím obsahem chloridů, fosfátů a proteinů a aplikováním mechanických podnětů jako je průtok tekutin a difuze. Toho lze dosáhnout například pomocí roztoků simulovaných tělních tekutin [15].

Průtočným prostředím lze dosáhnout snížení pH, avšak samotným zvýšením průtočného proudu může též dojít k navýšení korozní rychlosti biodegradabilních implantátů. Mechanické stimuly mají za následek praskání při korozi za napětí, růst důlků a korozní únavu. Proto je důležitá celková optimalizace návrhu implantátu [15].

Samotný vliv korozního prostředí na degradaci implantátu je zřejmý z výše sepsaného. Povrchová vrstva z MgO, či Mg(OH)₂ je přirozeně slabá a neposkytuje dostatečnou ochranu proti korozi ve fyziologických prostředích s velkým obsahem chloridových iontů. Chloridové ionty mohou proměnit povrch tvořený z Mg(OH)₂ na více rozpustný MgCl₂. Navíc po rozpuštění Mg(OH)₂ začne být povrch implantátu více aktivní, což podpoří rozpad hořčíkového implantátu v budoucnu (rovnice 3.4 a 3.5) [3].



3.3.2. Efekt prostředí

Koroze samotná a její rychlost a agresivita jsou ovlivněny prostředím, ve kterém se implantát nachází. Čím je prostředí agresivnější, tím je koroze rychlejší a její následky významnější. Důležité je zmínit, že neexistuje materiál, který by vykazoval vysokou korozní odolnost ve všech prostředích. V případě hořčíkových slitin platí, že jsou obvykle stabilní v zásaditých roztocích, avšak v neutrálních a kyselých prostředích se velmi rychle rozkládají vlivem koroze [17].

Například čistá voda způsobuje jen velmi pomalé napadání vlivem vzniku ochranného filmu $Mg(OH)_2$, který chrání vzorek před atmosférou. Obecně lze říci, že pokud jsou roztoky zásadité a jejich pH je vyšší než 10,5, pak dojde ke vzniku ochranného filmu a koroze je zpomalena. Při snižování pH do neutrální oblasti začnou být chloridové ionty velmi agresivní při napadání povrchu vzorku, přičemž agresivita napadání a rychlost koroze roste s vyšším obsahem Cl^- iontů. I nízké obsahy solí chloridů, či těžkých kovů způsobují narušení ochranného filmu a korozní napadání, nejčastěji důlkovou korozi [17].

V případě prostředí s obsahem fluoru dochází ke zformování ochranného filmu MgF_2 , který je nerozpustný a koroze je tedy velmi omezena. Pokud k ní dochází, jedná se o korozi důlkovou. Pokud je vzorek vystaven prostředí kyseliny sírové, záleží vždy na její koncentraci. V případě zředěné kyseliny sírové, nedochází ke zformování vrstvy síranu hořečnatého a korozní napadání je tak velmi agresivní a prudké. Naopak, pokud je koncentrovaná, dochází k tvorbě ochranného filmu a koroze je zpomalena [17].

Lze říci, že nitráty, fosfáty a sulfáty nenapadají povrch tak agresivně, jako chloridy, ale více, než například silikáty, či fluoridy. Nejnižší korozní napadání je tedy v prostředí hydroxidů alkalických kovů a zemin, fluoridů a silikátů, kde je téměř nepodstatné. Naopak, ionty typu Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- napadají povrch velmi agresivně [17].

Efekt prostředí je tedy nezpochybnitelný a každý implantát, který by měl být v budoucnu použit v medicíně, musí být prvně testován *in vitro* v prostředích, které napodobí tělní tekutiny. Takovými prostředími jsou například SBF roztoky.

Simulated body fluids (SBF)

SBF roztoky neboli roztoky simulovaných tělních tekutin jsou roztoky svou koncentrací iontů připomínající složení krevní plazmy, či jiné tělní tekutiny. Tyto roztoky jsou běžně využívány ke zhodnocení bioaktivity resp. biodegradability testovaných látek [18, 19].

Mezi takové látky patří například implantáty, které jsou běžně testovány *in vitro*, kde jsou za korozní medium použity právě SBF roztoky. Testy *in vitro* jsou alternativou k testům *in vivo*, které probíhají v živých organismech (testy na zvířatech) [19].

Tyto testy se zaměřují na vliv těchto SBF roztoků na mechanické, chemické a fyzické vlastnosti a jejich případnou degradaci. Díky nim lze odhadnout vhodnost testovaných implantátů při použití v lidském těle [19].

Samotný průběh *in vitro* testu probíhá vystavením zkoušeného materiálu vlivu SBF roztoků a to buď za přítomnosti, či nepřítomnosti buněčné kultury. Zkoumaným jevem je interakce mezi povrchem vzorku a roztokem. Především je sledována změna koncentrace iontů roztoku vlivem uvolněných iontů z degradujícího vzorku a také samotné změny povrchu vzorku, respektive jeho narušení [19].

Příprava SBF roztoků probíhá rozpuštěním chemických sloučenin typu KCl, NaCl, NaHCO₃, MgSO₄·7H₂O, CaCl₂, KH₂PO₄ a dalších v destilované vodě. Následně je upraveno pH pomocí HCl na 7,2-7,3 při 37°C. Tím dosáhneme pH podobné pH krevní plazmy [19].

Vliv složek v SBF na degradaci slitin

Fyziologické prostředí lidského těla, stejně jako SBF roztoků obsahuje různé agresivní komponenty, které se podílí na napadání hořčíkových slitin. Největší obsah aniontů v krevní plazmě zabírají chloridy, které jsou nejagresivnější, co do napadání implantátů. Navíc, tělní tekutiny též obsahují vysoký obsah organických sloučeniny, jako jsou proteiny, aminové kyseliny a glukózu. Bylo ověřeno, že absorbování proteinů povrchem implantátu ovlivňuje korozní chování. Vysoká koncentrace chloridů může způsobit transformaci Mg(OH)₂ na více rozpustný MgCl₂ [3].

Zaměříme se na další prvky a sloučeniny obsažené v krevní plazmě. V případě koncentrace HPO₄²⁻, kde je koncentrace ve fyziologických prostředích relativně nízká, může stále dojít k ovlivnění respektive zpomalení rozpouštění hořčíku vlivem tvorby kompaktních a nerozpustných fosfátů. Tyto fosfáty nemohou být na rozdíl od Mg(OH)₂ rozloženy vlivem chloridových iontů. [3]

Koncentrace HCO₃⁻ je mnohem vyšší než koncentrace HPO₄²⁻ a spotřeba OH⁻ skupin generovaných při rozkladu hořčíku hydrouhličitánovým iontem HCO₃⁻ může drasticky navýšit rychlost degradace hořčíku. Na druhou stranu, pokud je koncentrace HCO₃⁻ vyšší než 27 mmol·l⁻¹ může dojít k rychlé pasivaci na povrchu v důsledku tvorby nerozpustných uhličitánů. Vysoká koncentrace HCO₃⁻ na místech korozního vzniku definitivně podporuje tvorbu těchto nerozpustných uhličitánů a šíření koroze na těchto místech může být potlačeno. Pasivace tak může efektivně zastavit bodovou korozi například na slitinách AZ91 [3].

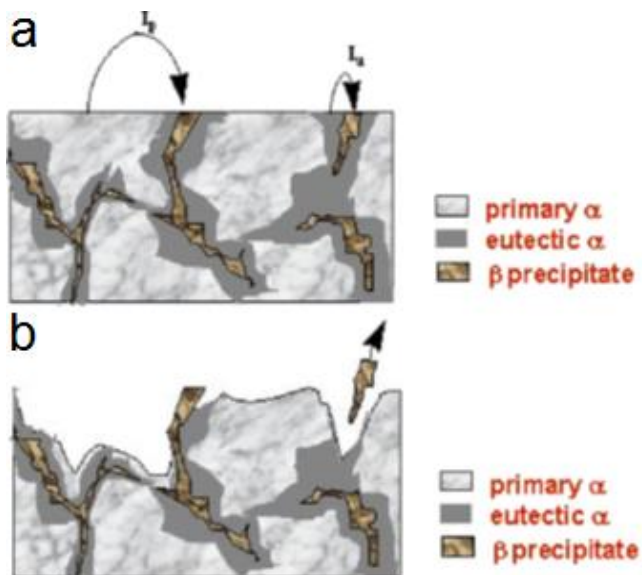
Další skupinou, jež má efekt na implantát, je SO₄²⁻, které může též napadat hořčík, ale není tak agresivní, jako například ionty chloridové. V případě v krevní plazmě obsažených kationtů nedochází k takové agresi vůči implantátu a nemají takový vliv na jeho degradaci, jako anionty. Naopak bylo zjištěno, že přítomnost iontů Ca v SBF může do jisté míry zpomalit korozi. Toto je možné proto, že ionty Ca v roztoku precipitují obsahující korozní produkty. V případě aminokyselin bylo zjištěno, že snižují bariérový efekt nerozpustných solných vrstev na povrchu implantátu, který chrání implantát před rozpouštěním jeho hořčíkové matrice [3].

Při samotném testování je důležité též vzít v potaz samotné procedury, při kterých připravujeme vzorek a také podmínky, za kterých test probíhá. To vše má vliv na hodnocení degradace vzorku. Ať již jde o mechanické leštění vzorku brusným papírem, či o teplotu, při které testy probíhají. Přičemž nejčastěji se používá teplota 37°C., i když někde se využívá i pokojové teploty. A jelikož má teplota velmi důležitý vliv na korozní degradaci slitin, je třeba dbát na to, aby testování *in vitro* bylo prováděno za okolní teploty 37°C [3].

Průběh degradace implantátu

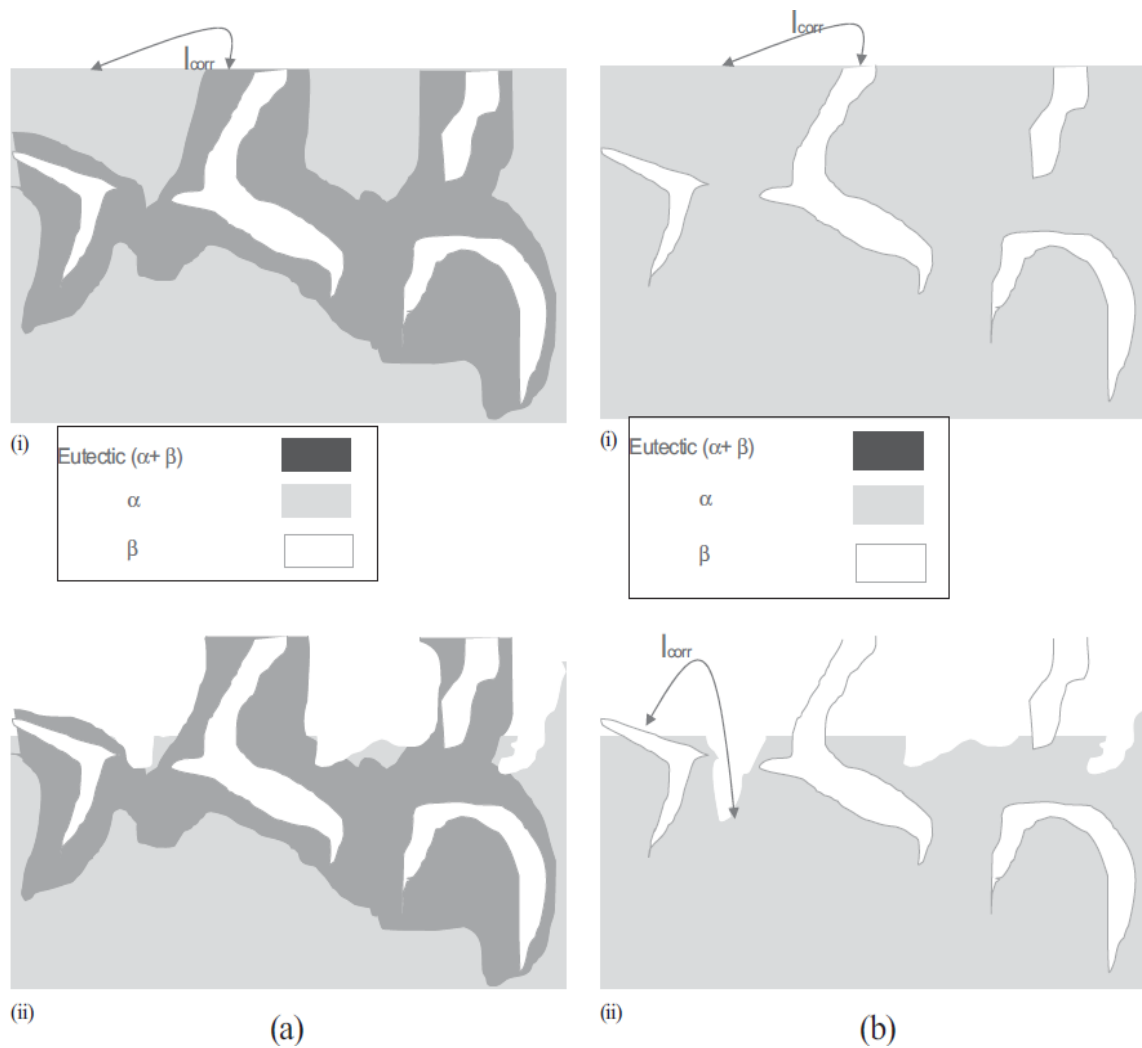
Při degradačních procesech v lidském těle respektive v SBF roztocích, které simulují tělní tekutiny, dochází k poškozování implantátu vlivem koroze. Tento degradační proces, při kterém dochází k postupnému rozpouštění implantátu, je popsán následovně.

Na obrázku 3.3.2 je pozorováno schéma galvanické koroze mezi α -Mg matricí (primary α), která zde funguje jako velká anoda, a precipitovanými β -částicemi (β precipitate). Mezi matricí a precipitáty se nachází eutektikum (eutectic α), které má rozdílné elektrochemické chování vlivem odlišného obsahu hliníku a též se podílí na galvanické korozi, která probíhá mezi ním a β -částicemi. Z toho vyplývá, že zde dochází ke dvěma fázím korozního procesu. Ve fázi první dojde k rozpouštění α -Mg matrice. Ve fázi druhé je rozpouštěno eutektikum a β -částicemi jsou tak uvolněny respektive vylomeny z povrchu implantátu [16].



Obr. 3.3.2 Schématické znázornění galvanické koroze mezi α -Mg matricí, β -precipitáty a eutektikem (a) a uvolnění částic z povrchu (b) [16]

Víceméně podobně je tomu v případě obrázku 3.3.3 kde pozorujeme (a) výše popsany proces typické galvanické koroze mezi matricí, eutektikem a precipitáty. Korozní rychlost byla při průchodu jemným lamelárním eutektikem zpomalena oproti rychlosti rozpouštění α -Mg matrice. Přesto nakonec došlo k uvolnění β -precipitátů. V druhém (b) případě uvažujeme stejný případ po žihání. Při žihání na nižší teploty a na kratší dobu (380°C, 5 hodin) nedokáží částice β -precipitátů efektivně blokovat šíření koroze α -Mg matricí, neboť jsou od sebe příliš vzdáleny. Za těchto podmínek je galvanická koroze značná a též nastává vysoká evoluce vodíku jakožto korozního produktu. Pokud však provedeme žihání na vyšších teplotách a po delší dobu (410°C, 10 hodin), pak sice nadále máme velmi vzdálené částice β -precipitátů, samotná galvanická koroze je však pozorována jen jako zanedbatelná [21].



Obr. 3.3.3 Galvanická koroze a korozní chování hořčíkových slitin v přítomnosti eutektika – blízké částice (a) a bez přítomnosti eutektika – vzdálené částice (b) [21]

3.3.3. Způsoby hodnocení degradace hořčíkových slitin

Metod, kterými lze hodnotit korozní poškození vzorku, je mnoho. Mezi ty nejzákladnější a nejčastěji používané metody patří:

Hodnocení hmotnostních úbytků - Tato metoda je založena na porovnávání hmotnosti vzorku před expozicí a po ní. Její citlivost roste s rostoucím poměrem povrchu vzorku k jeho hmotnosti. Tím můžeme určit časovou závislost koroze [22].

Metalografické hodnocení – Metoda vizuálního hodnocení, užívaná k určení charakteru, rozmístění, tvaru a korozního poškození na vzorcích korozi napadených. Využívá se zde mikroskopů a vyhodnocuje se na základě porovnání vzorků s odpovídajícími schématy (viz norma ČSN 03 8137) [22, 23].

Hodnocení vzhledových změn – Během této metody dochází k vizuálnímu hodnocení povrchu vzorku jak s korozními produkty, tak bez nich. Korozní napadení vzorku je možné zviditelnit barevnými, fluorescenčními, nebo magnetickými prášky a otisky. Touto metodou lze určit v některých případech i kvantitativní rozsah a četnost poškození [22].

Hodnocení rozměrových změn – Touto metodou je určována změna tloušťky vzorku pomocí mechanických měřidel a postupů běžných v defektoskopii jako je ultrazvuk, radiační měření a podobně. Též se používají metody odporové. Též lze použít i senzory využívající piezoelektrického jevu. Lze měřit i hloubku napadení [22].

Hodnocení změn mechanických vlastností – Jak již napovídá název metody, dochází k hodnocení mechanických vlastností vzorku před a po expozici koroznímu prostředí. Tedy hodnocení jejich změny [22].

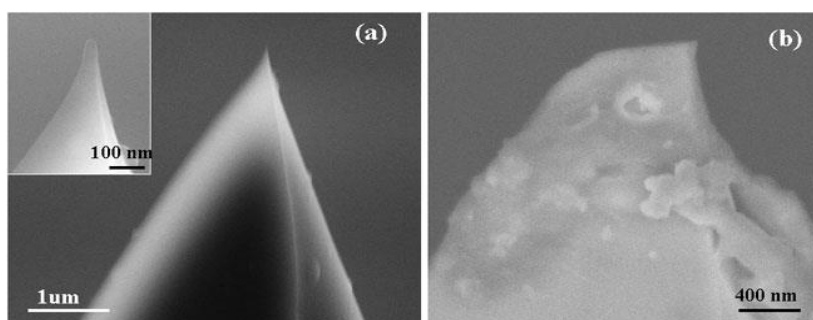
Mezi další, tentokrát více progresivní a novější metody, patří:

Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy – AFM) je jednou z podskupin mikroskopie skenující sondy (Scanning probe microscopy – SPM). Tyto měřicí metody jsou navrženy k měření lokálních vlastností, jako jsou výška profilu, tření a magnetismus pomocí sondy, která skenuje, respektive rastruje povrch a jednotlivé vlastnosti získává simultánně. [24]

Samotný princip tvorby obrazu pomocí AFM je založen na měření sil mezi povrchem vzorku a sondou. Ve většině případů je sondou ostrý hrot pyramidového tvaru o výšce 3-6 μm s poloměrem na špičce 15-40 nm (Obr 3.3.4). [24, 25]

Velkou výhodou AFM je jeho využitelnost v téměř všech prostředích, včetně vodného. To otevírá širokou škálu možností využití například v oborech biomedicíny a biologie. Převratnou vlastností AFM je nepřítomnost čoček, neboť AFM nepracuje na principu zvětšování obrazu, ale jeho „cítění“ [25].

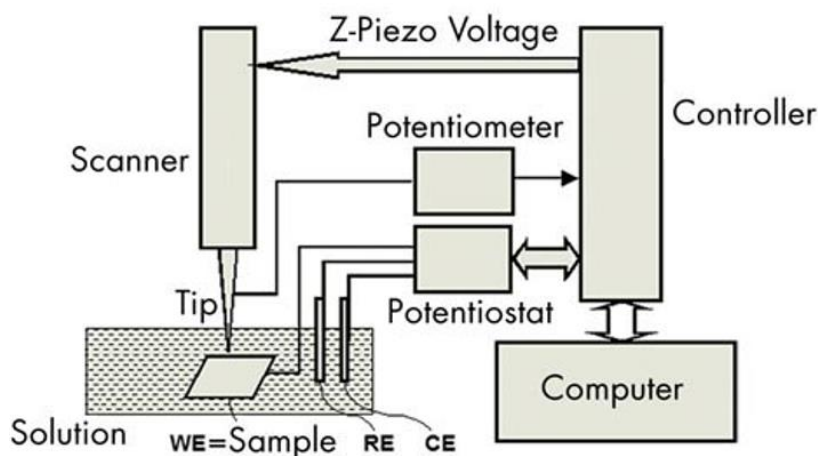


Obr. 3.3.4 Nový hrot AFM (a), používaný hrot AFM (b) [24]

Pracovní a zobrazovací módy AFM /SPM

Mezi hlavní používané módy při práci s AFM patří dozajista módy **kontaktní** a **poklepový**. V případě **kontaktního módu** je hrot sondy v neustálém kontaktu se vzorkem. V případě **módu poklepového** kmitá kantilever a tedy i hrot na rezonanční frekvenci, či blízko ní [26].

Scanning electrochemical potential microscopy (SEPM)



Obr. 3.3.5 Schéma SEPM [20]

*Z-Piezo voltage – Píetoelektrické napětí ovlivňující výšku; Scanner - Skener;
Controller – Kontrolní obvody; Solution - Roztok; Sample - Vzorek ; Tip -
Hrot*

Dalším ze zajímavých a užitečných módů je SEPM. Sonda použitá při tomto módu je ostrou kovovou jehlou. Měřený detekční signál je rozdílový elektrický potenciál mezi hrotem a vzorkem (nebo mezi hrotem a referenční elektrodou) v polární nebo iontové tekutině. V tekutině je přítomná elektrická dvojvrstva na rozhraní mezi vzorkem a tekutinou. [26]

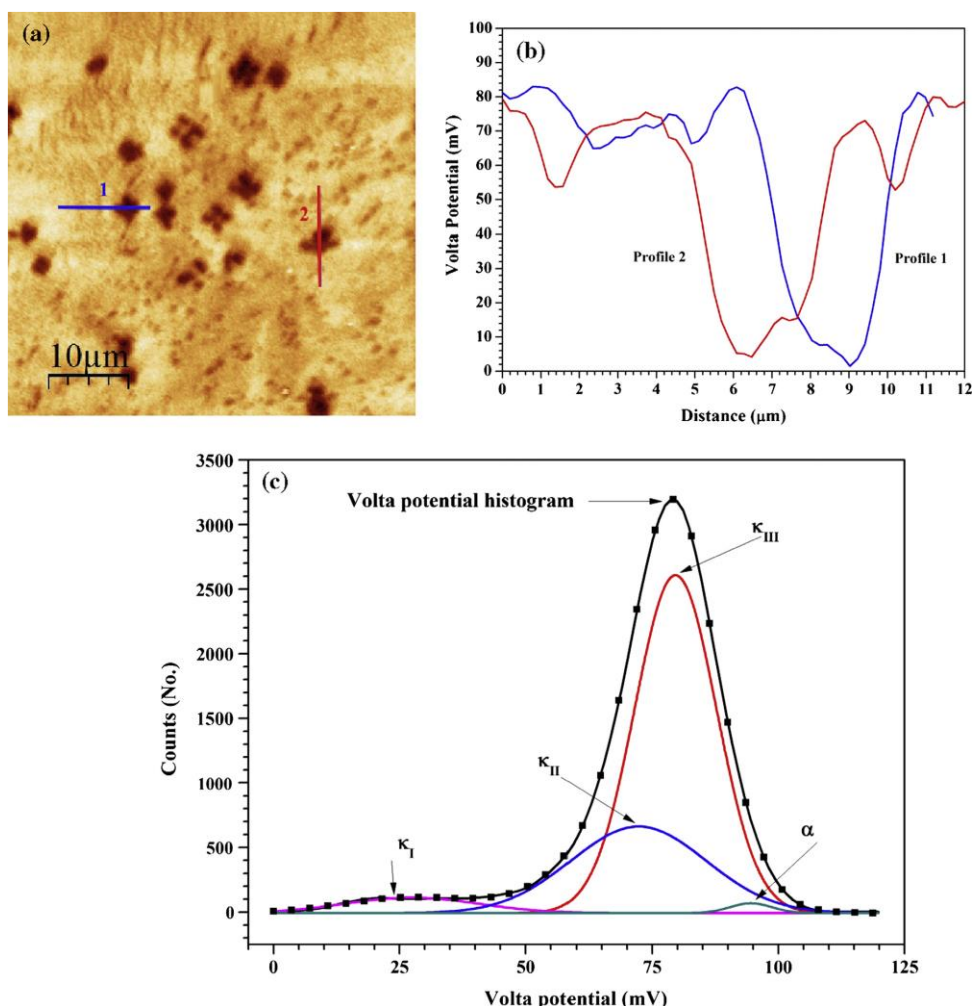
Mód mapuje elektrický potenciál profilu napříč hloubkou dvojvrstvy (Z - vzdálenost hrot-vzorek) na místě, kde je přítomen hrot (souřadnice XY). Ve zpětnovazebném módu je Výstupní signál využíván k úpravě vzdálenosti Z skeneru (Obr. 3.3.5). [26]

Další využívané módy AFM

Mód zobrazování fází, Inreleave & lift mód, Scanning tunneling microscopy (STM), Torsion resonance mod, Lateral force microscopy, Scanning spreading resistance microscopy, Scanning capacitance microscopy, Electric force microscopy, Surface potential imaging, Magnetic force microscopy, Force modulation imaging, Scanning electrochemical potential microscopy, Scanning thermal microscopy, Spectroscopy [26].

Příklady použití AFM

Za příklad použití nám poslouží obrázek 3.3.6, kde známe ΔE (rozdíl energií) mezi nejvyšším napětovým potenciálem (α fáze) a nejnižším napětovým potenciálem (K_I fáze), které udává hodnotu 75 mV. Histogram reprezentuje simulovanou multimodální Gausovou distribuci napětového potenciálu korespondujícího s obrázkem (b). Každý pík odpovídá ustavující fázi, která je vyznačena na základě pravděpodobnosti dat napětového potenciálu [27].



Obr. 3.3.6 (a) Mapa napětového potenciálu, (b) křivky profilů (c) a histogram napětového potenciálu [27].

3.4. Koroze hořčikových slitin typu AZ

V případě slitin AZ, kde je důležité vzít v potaz přítomnost přísadových prvků v podobě zinku a hliníku, dochází ke změně korozních vlastností oproti čistému hořčíku [3].

Přítomnost hliníku nemá vliv jen na mechanické vlastnosti, ale i na korozní odolnost, kterou navyšuje. Al tvoří na povrchu implantátu vrstvu z oxidu hlinitého (Al_2O_3) jakožto korozního produktu, stejně jako vzniká vrstva z $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Vrstva oxidu hlinitého je ve vodě zcela nerozpustná a nemůže být zničena vlivem chloridových iontů. Z toho plyne, že přítomnost hliníku může navýšit korozní odolnost hořčikových slitin [3].

Oxid hlinitý se tvoří sám od sebe na vyleštěných vzorcích a je mnohem stabilnější než MgO v chloridových roztocích. To samo o sobě přispívá ke korozní odolnosti implantátu. Na druhou stranu není možné používat příliš mnoho hliníku, neboť ve vyšších koncentracích Al se zvyšuje obsah fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ která zvyšuje citlivost implantátu na bodovou korozi. Tato fáze se obecně vylučuje především na hranicích zrn [3].

3.4.1. Typy korozního napadání u slitin AZ

Rovnoměrná koroze, bodová koroze a lokální koroze jsou hlavními korozními mechanismy v hořčikových slitinách probíhajícími v roztocích simulovaných tělních tekutin (SBF). Korozní chování běžných hořčikových slitin v MEM (minimum essential medium) je shrnuto v tabulce 3.4.1 [3,28].

Tab. 3.4.1 Hlavní typy koroze v AZ slitinách v MEM roztocích [19]

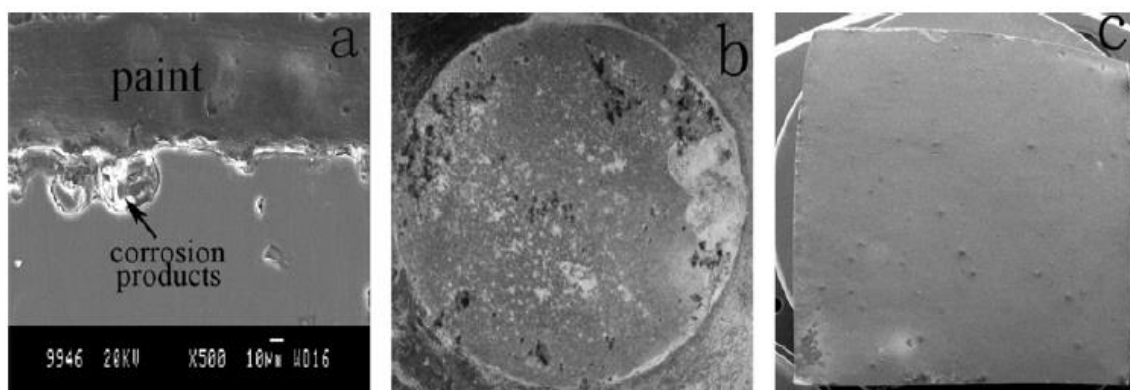
Hořčiková slitina	Typ koroze
AZ91	Rovnoměrná koroze
Mg3Al	Vážná lokální koroze
Mg3Zn	Vážná lokální koroze
Mg10Zn	Bodová koroze
AZ31	Bodová koroze
Mg-6.2Zn	Bodová koroze

Tato měření byla provedena v inkubátoru s teplotou 37°C a s atmosférou 5% CO_2 . Na obrázku 3.4 jsou znázorněny všechny tři typy koroze, jenž se vyskytují na slitinách hořčíku v SBF roztocích. Prvně (3.4a) je zde znázorněna **koroze lokální**, která se projevuje na vzorku slitiny AZ91. Tento druh napadání je nehomogenním typem koroze povrchu a vyznačuje se silně zkorodovanými místy. Cílem lokalizované koroze jsou především oslabená místa mutabilního ochranného filmu, který se na vzorku vytvořil. Právě na těchto oslabených místech se tato koroze projevuje a vzniká tak její nehomogenní ráz [3].

Dalším typem koroze napadajícím AZ slitiny je **koroze bodová**, takzvaný pitting. Tento druh koroze se projevuje šířením porézního „důlku“ v příčném směru (3.4.1b). Vzorek byl vyleštěn (4000, diamantový kotouč) a následně ponořen do testovacího

roztoku o teplotě 37°C. bodová koroze závisí nejen na nehomogenitách struktury ve slitině, ale také na složení roztoku. Sekundární fáze ve slitině má kladnější potenciál, než hořčík, což má za následek tvorbu mikročlánku mezi sekundární fází a hořčíkem a to následně vede k bodové korozi [3].

Příkladem nechť je slitina AZ91, která po vystavení roztoku c-SBF a 0,9 hm. % NaCl vykazuje vysokou tendenci k bodové korozi (viz obr 3.4.1b). Tato slitina má sekundární fázi v podobě $Mg_{17}Al_{12}$, která má vyšší respektive pozitivnější vodíkový potenciál než hořčík a vykazuje pasivační chování na široké škále pH. Vzniklý mikročlánek vede ke vzniku korozních míst na hranicích mezi sekundární fází a hořčíkovou maticí. Dochází k delaminaci sekundární fáze přičemž to dává prostor ke vzniku korozního důlku. Posledním obrázkem (3.4.1c) je koroze čistého hořčíku, kde pozorujeme **rovnoměrnou korozi**. Po expozici vzorku v testovacím roztoku získáme relativně hladký povrch vzorku [3].



Obr. 3.4.1: Morfologie koroze na hořčíkových slitinách v SBF. (a) Průřez vzorkem slitiny AZ91, jenž byl vystaven roztoku c-SBF po dobu 1 dne. (b) Slitina AZ91 vystavená roztoku s 0,9 hm. % NaCl po dobu 4 dnů. (c) Čistý hořčík vystavený roztoku C-SBF po dobu 1 dne. [3]

3.4.2. Ovlivnění korozních vlastností slitin typu AZ

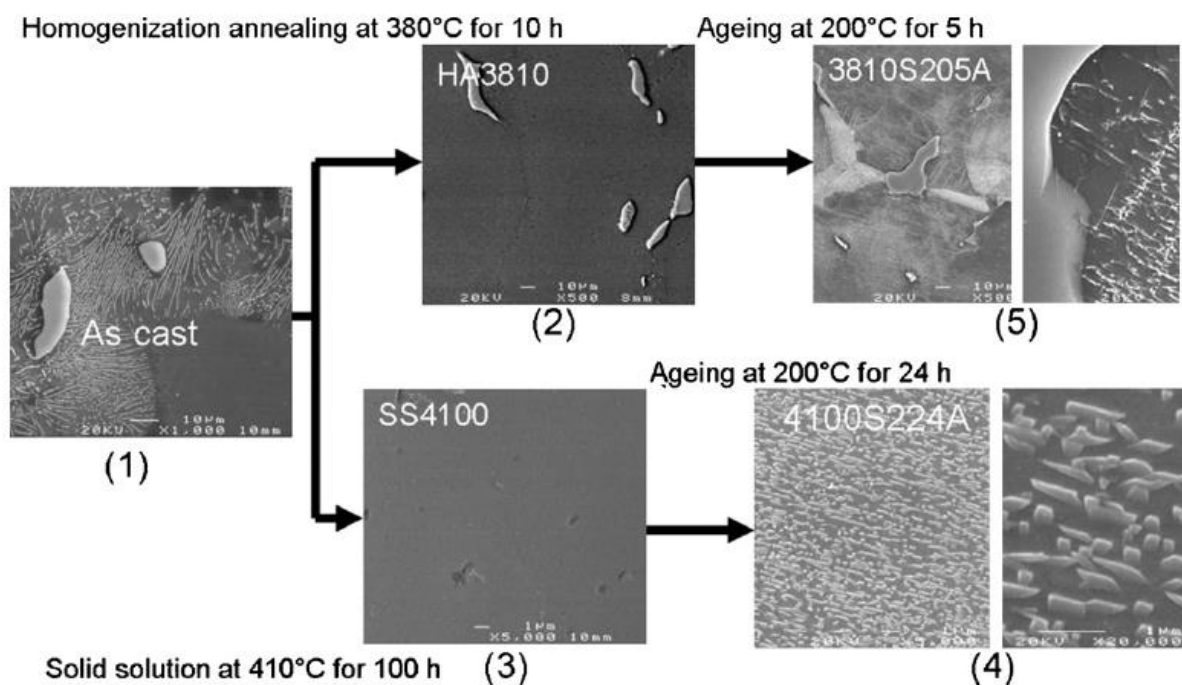
Vlivy tepelného zpracování na korozi AZ hořčíkových slitin

V případě odlité slitiny AZ91, která byla použita pro testování korozního chování po tepelném zpracování, bylo zjištěno pět možných korozních chování pro pět typů mikrostruktury vzniklých tepelným zpracováním (Obr 3.4.2) [16].

Vliv struktury lze nejlépe pochopit z interakce následujících **tří faktorů** [16]:

- 1) Povrchové filmy mohou být více či méně účinné v bránění koroze a více či méně účinné při kontrole toho, jaký typ koroze vznikne – rovnoměrná či lokalizovaná.
- 2) Sekundární fáze (β fáze v AZ91) může způsobit vznik mikro článku (galvanický článek) a zrychlení koroze.
- 3) Sekundární fáze může fungovat jako korozní bariéra bránící koroznímu šíření do matrice, pokud je sekundární fáze v podobě souvislého síťoví.

Lze předpokládat, že všechny tyto faktory budou důležité pro korozní chování všech vícefázových hořčíkových slitin, neboť všechny známé sekundární fáze mají kladnější vodíkový potenciál než α -fáze. Konkrétní příklad efektu korozní bariéry je poskytnut jemnou ($\alpha+\beta$) lamelární mikro-složkou, kde částičky β -fáze nukleují jako mikro částice a fungují jako korozní bariéra. Naopak pro porovnání, precipitované nanočástice β -fáze vzniklé vystárnutím slitiny zrychlují mikro galvanickou korozi přilehlé α -fáze. Avšak, je důležité připomenout, že korozní rychlost α -fáze byla snížena stárnutím, které způsobilo onu precipitaci nanočástic β -fáze [16].



Obr. 3.4.2 Tepelné zpracování slitiny AZ91 [16]

Proces homogenizačního žhání byl doporučen jako proces pro zlepšení vlastností slitiny AZ91, neboť po dobu 10 hodin a při teplotě 410°C zlepšuje tvrdost, mez pevnosti v tahu a také tažnost a to bez ztráty korozních vlastností. Zlepšení mechanických vlastností se děje v důsledku absence jednoduchých trhlin. V případě jemných lamel $\alpha+\beta$ byla zjištěna neexistence přednostního typu koroze, avšak fungují do určité míry jako korozní bariéra. Izolované zhrublé částice β -fáze způsobují významnou mikro galvanickou korozi hořčíkové α -matrice, ale nefungují jako korozní bariéra. To má za následek relativně špatné korozní vlastnosti v případě průměrných pevností získaných homogenizačním žháním (5 hodin a 380°C) [16].

Naopak, izolované jemné částice β -fáze fungují jako malé katody vůči velké anodě (α -matrice hořčíku). Při vrcholu procesu stárnutí (homogenizační žhání 10 hodin, 410°C) byla mikro galvanická koroze zanedbatelná [16].

Tvar a povrch vzorku

Bylo zjištěno, že v případě vyleštěných vzorků slitin AZ31 a AZ61 dojde ke korozi povrchu vzorku slitiny AZ31 dříve než v případě vzorku AZ61. Důvodem je přirozená oxidická ochranná vrstva na povrchu vzorku AZ61, která na něm vznikne po jeho vyleštění. Na druhou stranu se ukázalo, že po několika dnech vystavení vzorků roztoku 0,6 molů NaCl dochází rychlejšímu navýšení rychlosti koroze v případě slitiny AZ61 oproti slitině AZ31. Toto se vysvětluje pomocí kombinace špatných ochranných oxidických filmů a zrychlené mikro galvanické korozi slitiny AZ61 [29].

Též byl prokázán vliv tvaru vzorku, neboť došlo k velké náchylnosti ke koroznímu napadání v oblasti ostrých hran vzorku. To bylo ověřeno použitím čtvercových vzorků. Většina vzorků zaznamenala morfologii zkorodované plochy s nitkovou a rovnoměrnou korozi. V případě vzorků vystavujících malé oblasti se objevovala lokalizovaná a důlková koroze [29].

Ze studií jasně vyplývá, že drsnost povrchu vzorku respektive implantátu hraje zásadní roli na korozní chování slitiny AZ91 v prostředí s obsahem chloridů, tedy například tělních tekutin. Elektrochemické experimenty ukázaly, že zvýšením povrchové drsnosti je ovlivněna pasivační schopnost povrchu vzorku a také se zvýší náchylnost na důlkovou korozi. Na druhou stranu, pokud je pasivační vrstva narušena, pak je vliv povrchu vzorku na náchylnost k důlkové korozi méně významný [30].

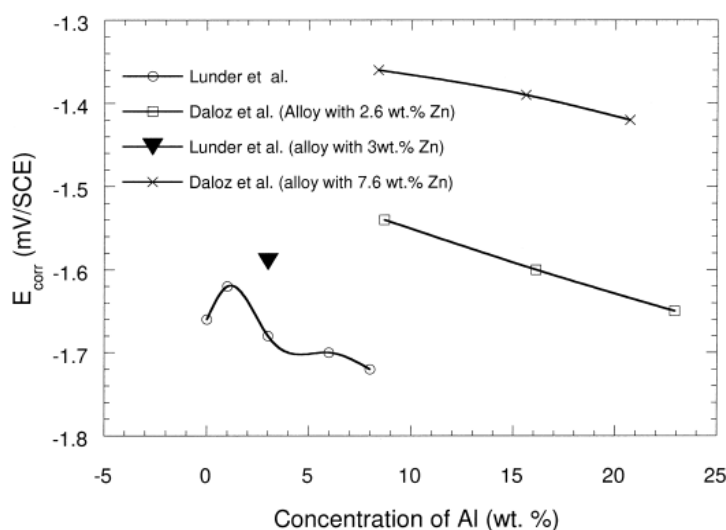
Obsah Al

Při testování vzorků slitiny AZ91D, AZ61, AZ31 a čistého hořčíku byl použit roztok m-SBF a vzorky do něho byly ponořeny na dobu 24 hodin. Elektrochemické testy ukázaly, že korozní rychlost těchto vzorků byla v následujícím pořadí od nejpomalejšího po nejrychlejší. Nejpomalejší korozní rychlost měl vzorek AZ91D, následoval AZ61, poté AZ31 a nakonec s největší korozní rychlostí byl čistý hořčík [31].

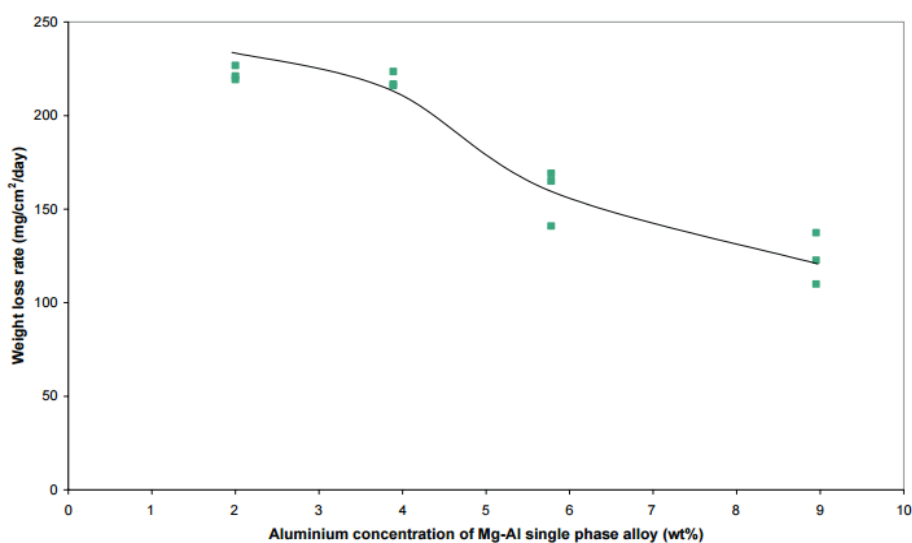
Též bylo prokázáno snížení korozní rychlosti s nárůstem doby vystavení vzorku koroznímu prostředí m-SBF roztoku. Po 24 hodinách byly provedeny další testy a bylo zjištěno, že korozní odolnost výše uvedených vzorků měla následující sestupnost.

Největší korozní odolnost prokázal vzorek AZ91D, následně byl vzorek čistého hořčíku, AZ61 a nakonec vzorek slitiny AZ31, který měl nejnižší korozní odolnost [29]. Podobnou závislost korozní rychlosti respektive korozního potenciálu a také hmotnostních úbytků lze pozorovat na obrázcích 3.4.3 a 3.4.4 [32, 33].

Typy koroze objevujících se během testů na jednotlivých vzorcích byly následující. Vzorky čistého hořčíku vykazovaly rovnoměrnou korozi vycházející z lokalizované koroze na celém povrchu vzorku. V případě vzorků obsahujících hliník vychází koroze z hranic zrn. AZ91D vykazovala relativně rovnoměrnou korozi s několika mělkými důlky. Na povrchu vzorků slitin AZ61 a AZ31 byly objeveny větší korozní důlky. V případě slitin AZ61 byly důlky mělké než na vzorcích slitiny AZ31. Z výše uvedeného plyne, že s rostoucím obsahem hliníku se zvyšuje korozní odolnost vzorků slitin [31].



Obr. 3.4.3 Závislost korozního potenciálu na obsahu Al u vzorků s různým obsahem Zn u hořčíkových slitin typu AZ [32].



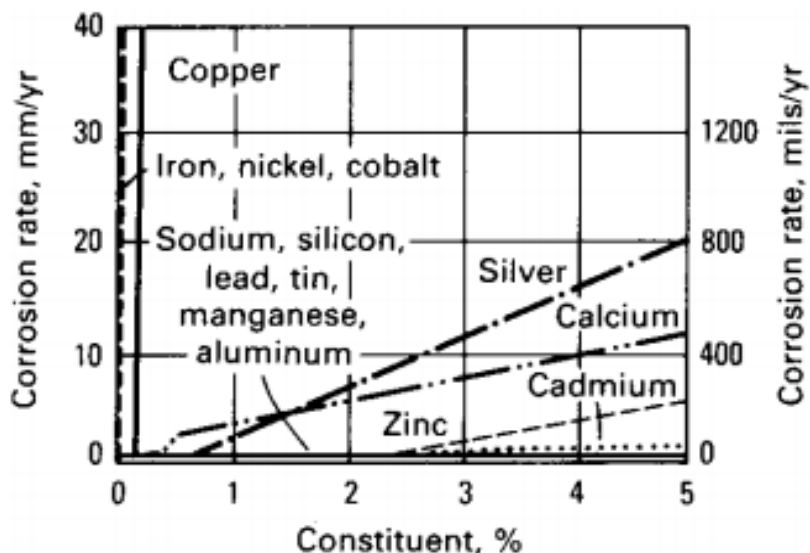
Obr. 3.4.4 Závislost hmotnostního úbytku vzorku při různých obsazích Al ve slitině AZ po době koroze 3 hodin v roztoku 5 hm. % NaCl [33].

Zinek a Mangan

V AZ slitinách je zinek obsažen v pevném roztoku jak v matrici, tak v binární fázi $Mg_{17}Al_{12}$. Zinek ve slitinách AZ zvyšuje toleranční mez nečistot ve slitině, a pokud je tato toleranční mez překročena, pak má vliv na snížení jejich vlivu na korozní odolnost slitiny. Mezi tyto nečistoty patří například nikl, železo a měď [17].

Mangan se v AZ slitinách objevuje v β -fázi obklopující zrna a to ve formě intermetalických precipitátů $\eta-Al_8Mn_5$. Bylo pozorováno, že ony precipitáty Al_8Mn_5 obsahovali malé množství železa a to přibližně v rozmezí 0,2-2,8%. Je známo, že mangan má vysokou tendenci k navázání železa a k formování různých intermetalických částic. Železo zde samozřejmě funguje jako nečistota, která se do slitiny dostala během litého procesu [33].

Vliv obsahu zinku a manganu na korozní rychlost jako takovou je znázorněn na obrázku 3.4.5, kde též pozorujeme vliv dalších přísadových prvků [33].



Obr. 3.4.5 Závislost korozní rychlosti na obsahu přísadových prvků [33].

3.4.3. Vlastnosti slitin typu AZ v korozních prostředích

AZ31 v SBF roztocích

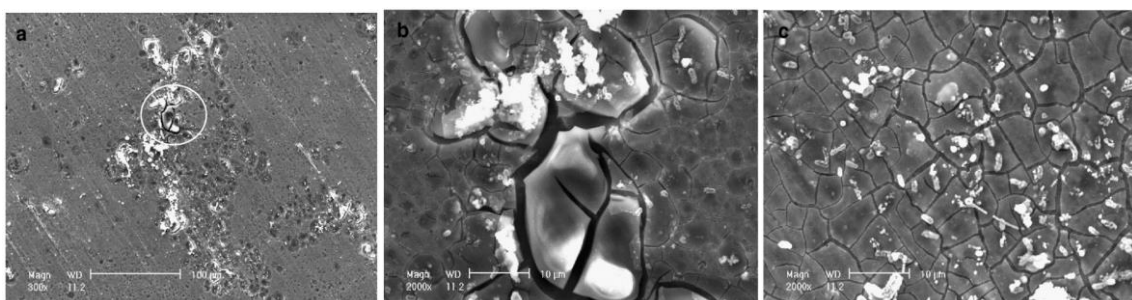
Dalším příkladem hořčíkové slitiny využívané v bio-aplikacích je slitina AZ31 a ta byla využita i v následujícím příkladu korozní degradace. Použitý SBF měl složení zaznamenané v tabulce 3.4.2. Teplota roztoku byla 37°C a jeho pH 7,4. Samotný SBF byl každých 8 hodin obnovován a pH zůstávalo tedy téměř konstantní [34].

Tab. 3.4.2 Složení použitého SBF [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$] [34].

Sloučenina	NaCl	KCl	CaCl ₂	NaHCO ₃	C ₆ H ₆ O ₆	MgSO ₄ ·7H ₂ O	KH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	Na ₂ HPO ₄
Koncentrace	8,8	0,4	0,14	0,35	1	0,2	0,1	0,06

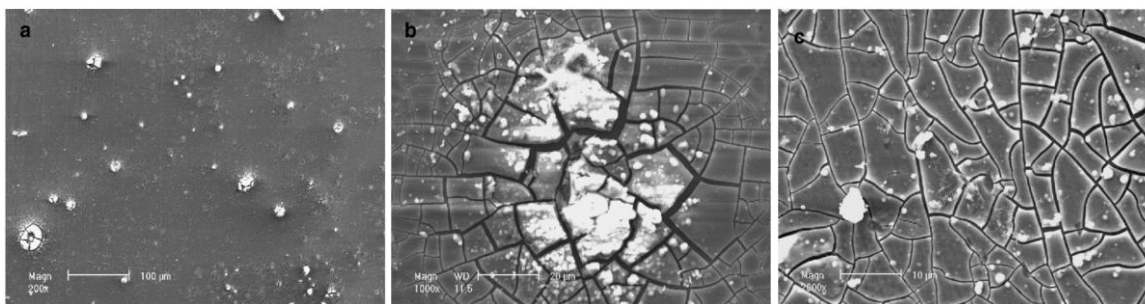
Na obrázku 3.4.6 pozorujeme morfologii slitiny AZ31 po vystavení roztoku SBF po dobu dvou hodin. Na obrázku 3.4.6a je množství korozních důlků a také bílé částice. Zvětšená oblast 3.4.6b ukazuje hluboké praskliny s koncentrovanými bílými částicemi. S výjimkou těchto míst je povlak uniformní, jak je pozorováno na obrázku 3.4.6c [34].

Díky množství prasklin vznikla na povrchu síťová struktura s bílými částicemi rovnoměrně deponovanými na povrchu. Tyto částice jsou tvořeny hydroxyapatitem a fosforečnanem hořečnatým. Po dvou hodinách vystavení vzorku SBF roztoku byl zaznamenána stejnoměrný povlak na vzorku AZ31 [34].



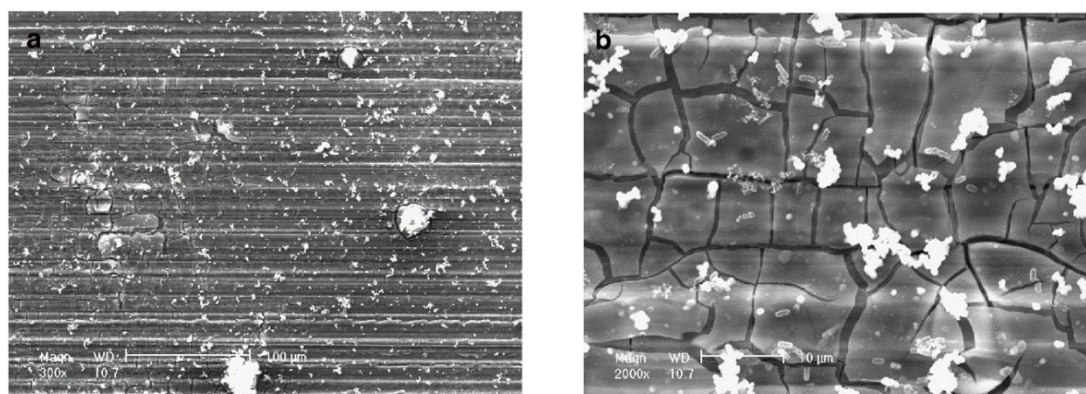
Obr. 3.4.6 Povrchová morfologie slitiny AZ31 po 2 hodinách v SBF. Nízké zvětšení (a), zvětšení zakroužkované oblasti (b) a pak zvětšená „hladká místa“

Zvýšením doby vytavení vzorku SBF roztoku na 6 hodin nemělo nijak veliký vliv na povrchovou morfologii. Když doba vystavení dosáhla 12 hodin, povlaková vrstva se stala kompaktnější (obr. 3.4.7). Na obrázku 3.4.7a je zřejmé, že korozní důlky nejsou již tak jasné a že bílá uskupení vyčnívají z povrchu vzorku. Při zvětšení těchto bílých seskupení pozorujeme pavučině podobnou strukturu (obr. 3.4.7b). Velké množství bílých uskupení bylo deponováno poblíž centra pavučinové struktury. Též tloušťka povlaku byla větší v centru, než na okraji. S výjimkou těchto bílých uskupení vykazoval povrch stále síťovou strukturu (obr. 3.4.7c). Vrstva samotná byla tvrdší a kompaktnější, než po šesti hodinách [34].



Obr. 3.4.7 Povrchová morfologie slitiny AZ31 po 12 hodinách v SBF. Nízké zvětšení (a), zvětšení vybrané oblasti, která strukturou připomíná pavučinu (b) a pak zvětšená hladká místa (c) [34].

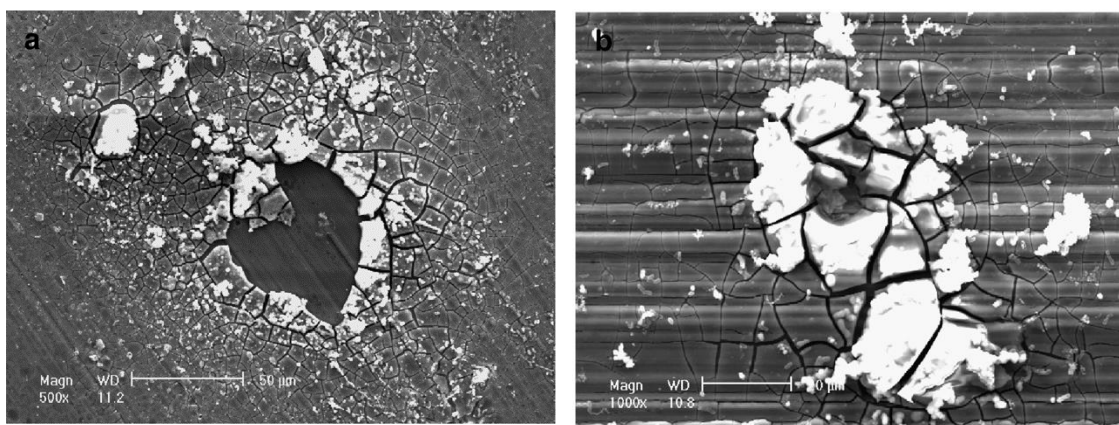
Po 24 hodinách byla morfologie povrchu vzorku slitiny AZ31 podobná jako po 12 hodinách. Po 48 hodinách došlo k nárůstu bílých částic (obr. 3.4.8a) a povrchová vrstva se začala delaminovat a odlupovat jak je pozorováno při zvětšení (obr. 3.4.8b) [34].



Obr. 3.4.8 Povrchová morfologie slitiny AZ31 po 48 hodinách v SBF při nízkém zvětšení (a) a při vyšším zvětšení morfologie (b) [34].

Je zřejmé, že kvalita povrchové vrstvy závisí na době vystavení vzorku roztoku SBF. S rostoucí dobou vystavení docházelo k zlepšení vrstvy. Optimální kvalita vrstvy byla dosažena při době vystavení 12 hodin. Tato vrstva poskytovala nejlepší ochranu slitině AZ31. Na druhou stranu, docházelo k napadání samotné povrchové vrstvy korozním médiem. Degradace se začala projevovat až po 24 hodinovém vystavení vzorku roztoku SBF a po 48 hodinách již byl povlak znatelně poškozen. Přesto si nadále udržoval integritu a chránil substrát před korozi [34].

Bylo zaznamenáno, že po 72 hodinách došlo v centrálních oblastech pavučinové struktury k protržení povlakové vrstvy a tedy k ohrožení substrátu slitiny jak je znázorněno na obrázku 3.4.9a. Toto „obnažení“ substrátu se stalo slabým místem celého povrchu. Právě v těchto místech docházelo k přednostnímu napadání substrátu korozním médiem, jako jsou ionty chlóru. Právě to má za následek důlkovou korozi (obr. 3.4.9b) [34].



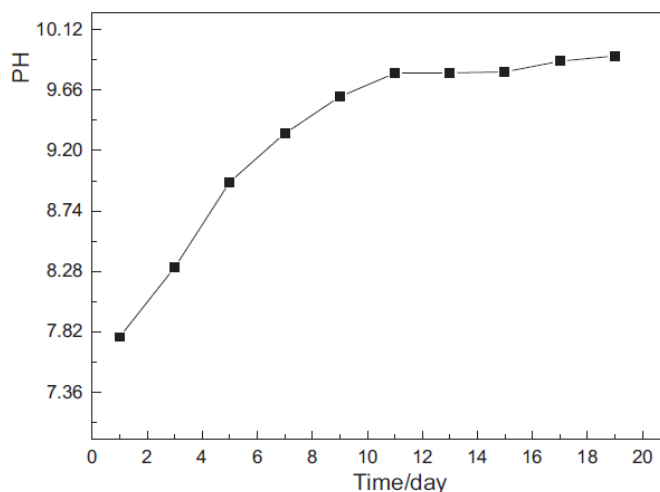
Obr. 3.4.9 Povrchová morfologie AZ31 po 2 hodinách v SBF. Trhlina povrchové vrstvy (a) a korozní důlky na povrchu povlaku (b) [34].

AZ91D v SBF roztocích

Dalším příkladem jsou vzorky ze slitiny AZ91D o chemickém složení viz tabulka 3.4.3, která byla vystavena SBF roztoku a ponechána korozní degradaci. Vzorky měly po homogenizaci velikost 10x10x5 mm [35].

Tab. 3.4.3 Složení slitiny AZ91D v hm. % [35]

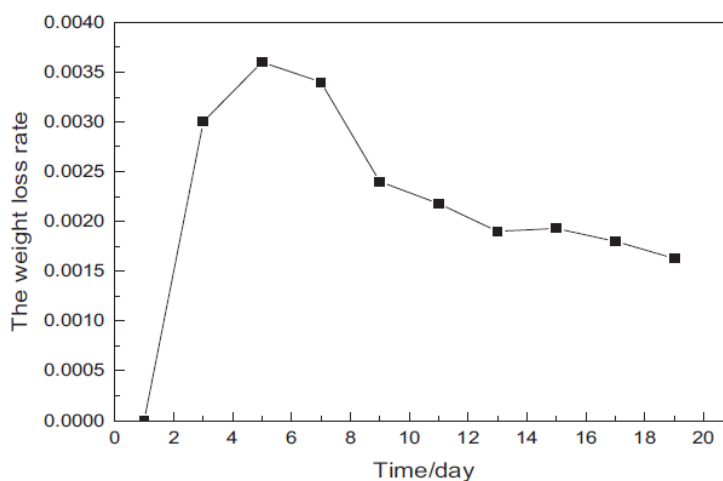
Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Be
9.0889	0.6411	0.2043	0.0393	0.0010	0.0007	0.0022	0.0006



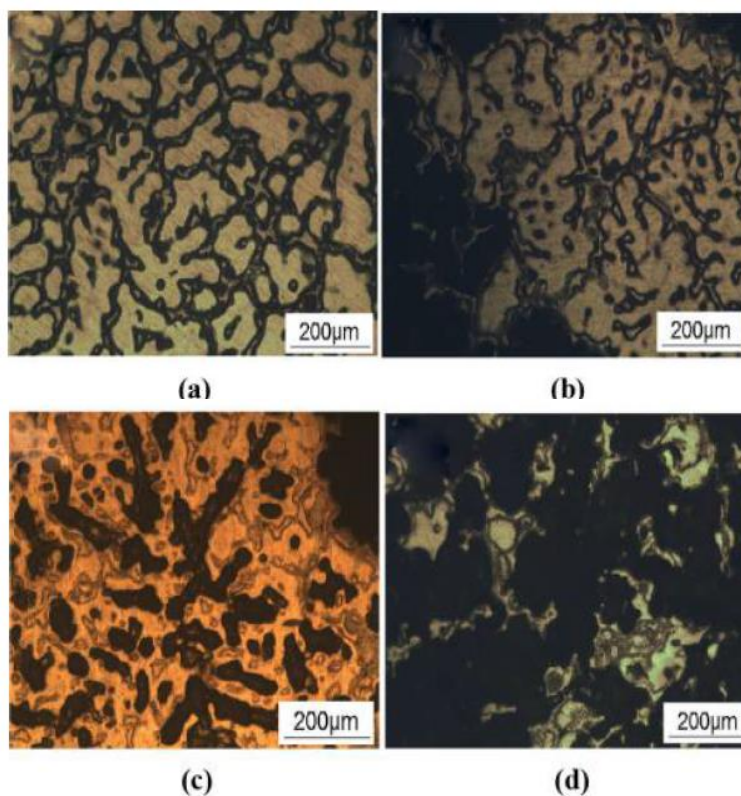
Obr. 3.4.11 Změna pH při korozní degradaci vzorku z AZ91D v SBF roztoku [35].

Na obrázku 3.4.10 je pozorován rapidní pokles hmotnosti vzorku vlivem korozní degradace až do pátého dne, kdy dojde ke zlomu a postupnému snižování úbytku hmotnosti vzorku. Toto chování je způsobeno změnou pH v SBF roztoku (obr. 3.4.11). Byl zjištěn rychlý nárůst pH do pátého dne a poté postupné zpomalování tohoto tempa do dne 11. Po něm byla již změna pH minimální. Během prvních dnů se hodnota pH držela pod 10,5, přičemž hlavní reakcí vzorku s roztokem by rozklad hořčíku a vývoj vodíku.

K růstu pH dochází vlivem vzniku OH^- . Při dosažení hodnot pH mezi 10,5 a 12 dochází k relativní stabilizaci korozního potenciálu, což má za následek zpomalení koroze [35].



Obr. 3.4.10 Křivka ztráty hmotnosti vzorku ze slitiny AZ91D při vystavení SBF roztoku [35].

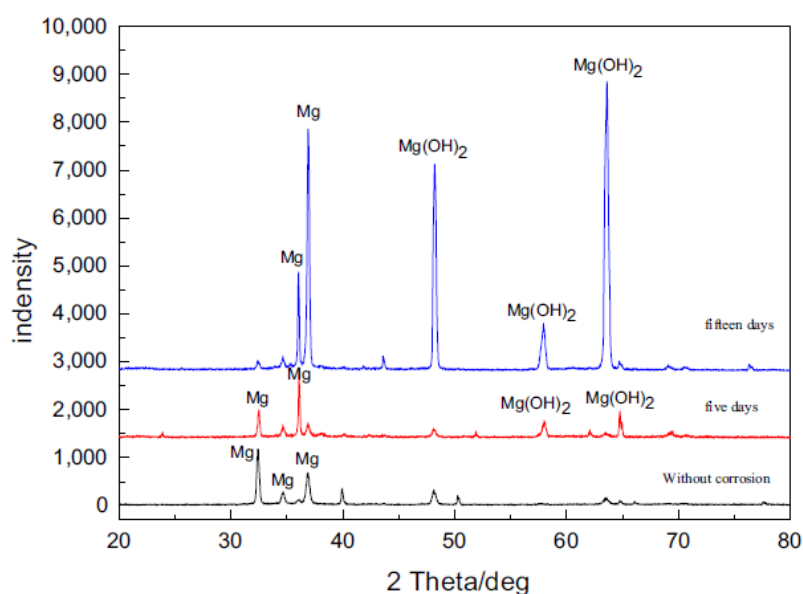


Obr. 3.4.12 Bez koroze (a), korozní degradace po 5 dnech (b), 11 dnech (c) a 19 dnech (d) [35].

Korozní degradace slitiny AZ91D má za následek též změnu mikrostruktury. Snímky na obrázku 3.4.12 ukazují postupnou změnu mikrostruktury od vzorku bez koroze, až po vzorek, kde koroze v SBF probíhá 19 dní. Na obrázku 3.4.12a je vzorek, u kterého koroze neprobíhala. Na obrázku 3.4.12b je vzorek, který byl v SBF po dobu pěti dní. Zde jsou patrné důlky, jejichž objevení a nárůst probíhá nejintenzivněji právě během

prvních pěti dní. Tyto důlky se zvětšují stejně, jako rostou hranice zrn (obr. 3.4.12c). Spolu s tím roste i počet důlků na vzorku. Na obrázku 3.4.12c a především pak na obrázku 3.4.12d je patrné spojování jednotlivých mikro-důlků a jejich růst téměř přes celý vzorek. Po devatenácti dnech korozní degradace v SBF roztoku je na obrázku 3.4.12d patrná korozní vrstva a též je patrné praskání. Je zřejmé, že převládajícím způsobem napadání je důlková koroze [35].

Pomocí XRD analýzy bylo zjištěno složení produktů koroze (obr. 3.4.13). Na počátku je zřejmé, že nejsou žádné přímé produkty koroze (spodní křivka). Naopak, po pěti dnech vystavování vzorku SBF roztoku (prostřední křivka) jsou patrné „vrcholy“ původních „produktů“ a nově též $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Tento vrchol je patrný i při korozní degradaci po patnácti dnech. Zde dokonce převládá a převyšuje vrcholy hořčíkové α -Mg matrice (vrchní křivka) [35].

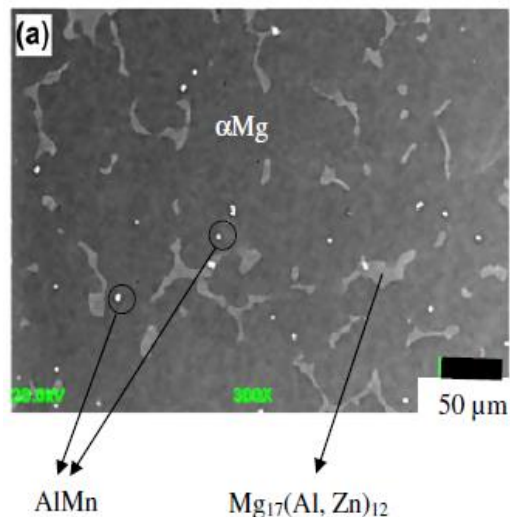


Obr. 3.4.13 XRD analýza vzorků před a po vystavení SBF roztoku [35].

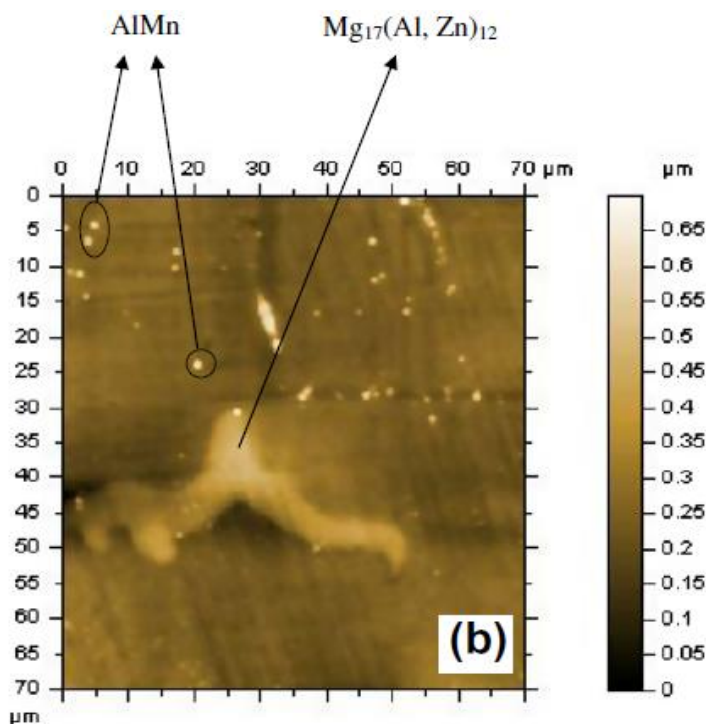
3.4.4. Studium korozních vlastností metodou AFM

K porovnání snímků při použití konvenčních typů pozorování korozní degradace, například rastrovacího (skenovacího) elektronového mikroskopu (SEM), a mikroskopie atomárních sil (AFM) byly v tomto případě použity následující mikroskopy. V případě SEM byl použit JEOL 6400F a v případě AFM Q-Scope 350, kde byly snímky vytvořeny v pokleповém módu při vibrační frekvenci 174 kHz [36].

Na obrázcích 3.4.14 a 3.4.15 jsou snímky ze SEM a AFM, které zobrazují vysokou hustotu intermetalických částic AlMn v matrici ve vzorcích slitiny AZ91 [36].

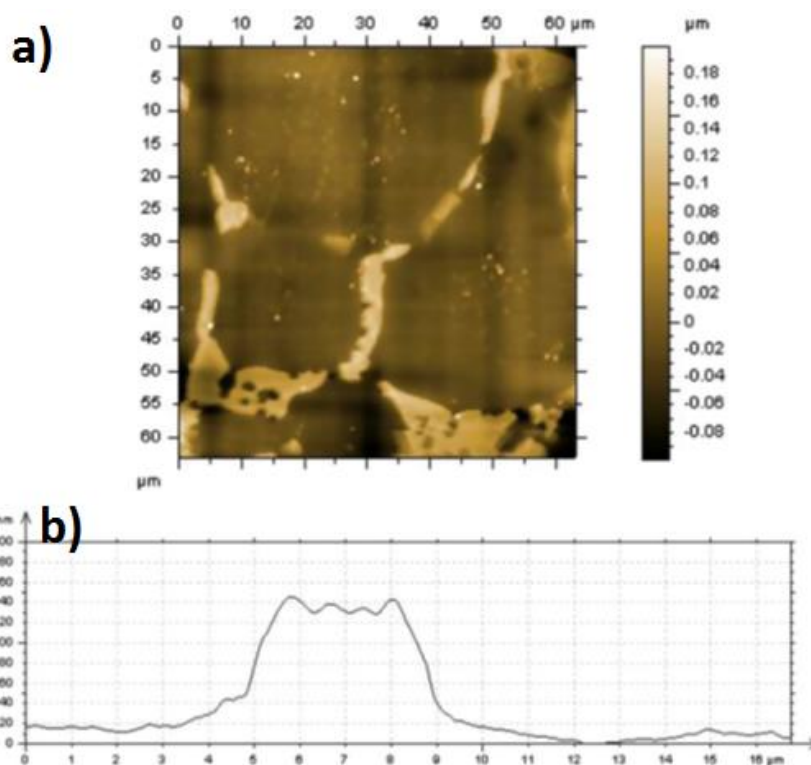


Obr. 3.4.14 FE-SEM / EDS snímek mikrostruktury slitiny AZ91D [36]



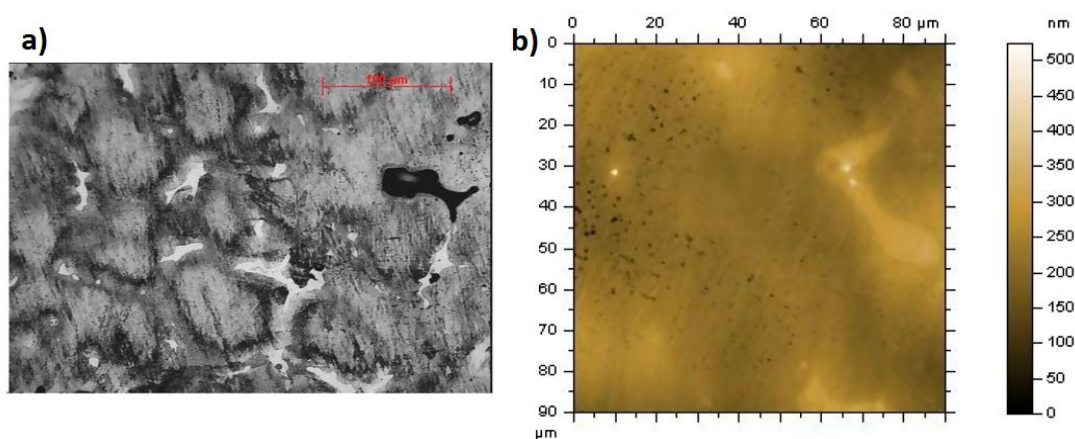
Obr. 3.4.15 AFM snímek $\beta\text{-Mg}_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$ precipitátů, AlMn částic a $\alpha\text{-Mg}$ matrice po mechanickém leštění [36].

Velkou výhodou AFM lze pozorovat na obrázku 3.4.16a. Zde jsou $\beta\text{-Mg}_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$ precipitáty, které jsou po mechanickém leštění dle profilové křivky 3.4.16b vyšší, než zbytek matrice. Výškový rozdíl je přibližně 200-100nm a může být způsoben v důsledku rozdílných mechanických vlastností fází, neboť β - fáze ($\beta\text{-Mg}_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$) je tvrdší, než samotná $\alpha\text{-Mg}$ matrice. Přičemž pomocí AFM nebyly nalezeny žádné dutiny mezi kovovou maticí a velkými precipitáty [36].



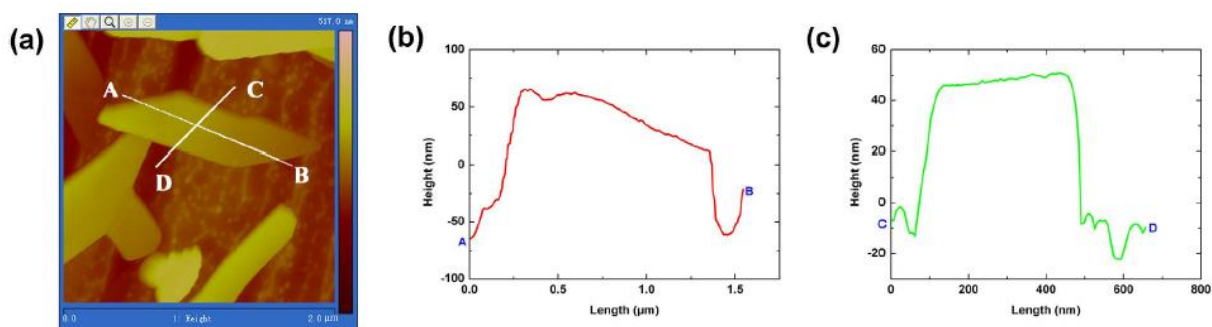
Obr. 3.4.16 AFM snímek $\beta\text{-Mg}_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$ precipitátů, AlMn částic a $\alpha\text{-Mg}$ matrice po mechanickém leštění (a), odpovídající křivka profilu (b) [36].

Během testování došlo k vystavení vzorku hořčíkové slitiny AZ91 roztoku s koncentrací 0,1 molu NaClO_4 na dobu 4 hodin při teplotě 25°C a potenciálu naprázdno. Obrázek 3.4.17 ukazuje povrch vzorků po testu na korozi. Při nízkém bočním rozlišení u optických snímků bylo pozorováno rozpuštění matrice (obr. 3.4.17a). Při vysokém rozlišení AFM byla v matrici pozorována přítomnost mnoha důlků (obr. 3.4.17b). Naopak, precipitáty $\beta\text{-Mg}_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$ nebyly vůbec rozpuštěny. Proto globální a lokální elektrochemické korozní zkoušky na hořčíkové slitině AZ91 v chloristanu sodném ukazují, že $\alpha\text{-Mg}$ matrice je mnohem náchylnější ke korozi než β - precipitáty $\text{Mg}_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$ [36].



Obr. 3.4.17 (a) optický a (b) AFM snímky povrchu hořčíkové slitiny AZ91 po vystavení roztoku 0,1 molu NaClO_4 na dobu 4 hodin [36].

Při dalších experimentech prováděných na hořčíkové slitině AZ91 byly pořízeny topografické snímky zkonstruované pomocí z výškových dat profilu získaných pomocí AFM (obr. 3.4.17a). Snímek ukazuje 3D precipitát vystupující z matrice. Ke kvantitativnímu určení charakteristik 3D profilu potřebujeme provést měření výškových odchylek ve směru AB a CD (obr. 3.4.17 b, c). Tyto grafy nám ukazují, že profil je tvořen třemi částmi. Stoupáním, relativně rovným vrcholem a klesáním. Relativní rovnost vrcholu precipitátu způsobuje úhel mezi základní rovinou a vrcholem. To je nevýhodou AFM, kde musíme odhadnout základní rovinu vzhledem k morfologickým charakteristikám precipitátu založených na předchozích pozorováních pomocí transmisního mikroskopu [37].



Obr. 3.4.17 Experimentální AFM výsledky slitiny AZ91 snímané při teplotě 300°C po 2 hodinách. Povrchový profil (a), výškové odchylky podél úsečky AB (b) a výškové odchylky podél úsečky CD (c) [37]

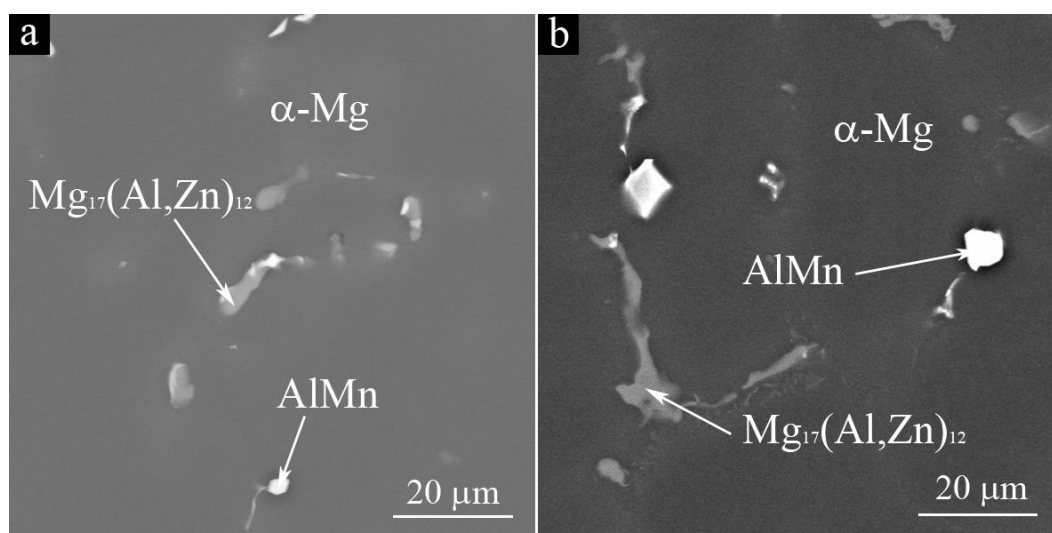
4. Experimentální část

4.1. Experimentální materiál

Experimentálním materiálem použitým v této práci jsou hořčíkové slitiny AZ31 a AZ61 (obr. 4.1.1.) vyrobené metodou Squeeze casting v ZFW GmbH v Clausthalu s plnicím tlakem 97 MPa, dotlačením a tuhnutím pod tlakem 150 MPa. V tab. 4.1.1 jsou uvedena chemická složení slitin změřená optickým emisním spektrometrem s doutnavým výbojem Spectrumat GDS 750.

Tab. 4.1.1 : Chemické složení slitin AZ31 a AZ61 [hm. %]

	Al	Zn	Ma	Si	Fe	Ni	Zr	Mg
AZ31	2,68	1,07	0,35	0,005	0,004	0	0,01	zbytek
AZ61	5,22	0,99	0,42	0,013	0,003	0,01	0,01	zbytek



Obr. 4.1.1 : Metalografický snímek mikrostruktury slitiny AZ31 (a), slitiny AZ61 (b)

4.2. Metodická část experimentální práce

Vzorky pro metalografické hodnocení byly připraveny standardním postupem z hořčíkových slitin AZ31 a AZ61. Nejprve došlo k rozřezání materiálu pomocí metalografické pily (Struers 10S25 (36TRE)) a následně byly kruhové vzorky zalisovány za tepla v ocelovém korozivzdorném (austenit) přípravku kruhového průřezu.

Broušení probíhalo pomocí brusných papírů SiC o zrnitosti 400, 1200, 4000 po dobu tří minut a při chlazení vodou. Následně proběhlo leštění diamantovými pastami 3, 1 a 0,25 μm po dobu 1 minuty. Leštění probíhalo bez smáčedla jen za přítomnosti isopropanolu, aby nedocházelo k pasivaci povrchu.

Vzorky byly na tvrdoměru následně označeny pěticí vtisků, aby bylo možné identifikovat orientaci vzorku při dalším pozorování (obr. 4.2.1). Poté proběhla další operace broušení, abychom se zbavili pasivační vrstvy, která vznikla na povrchu vzorku. Následně byl odstraněn přípravek a vzorek byl připraven k pozorování.

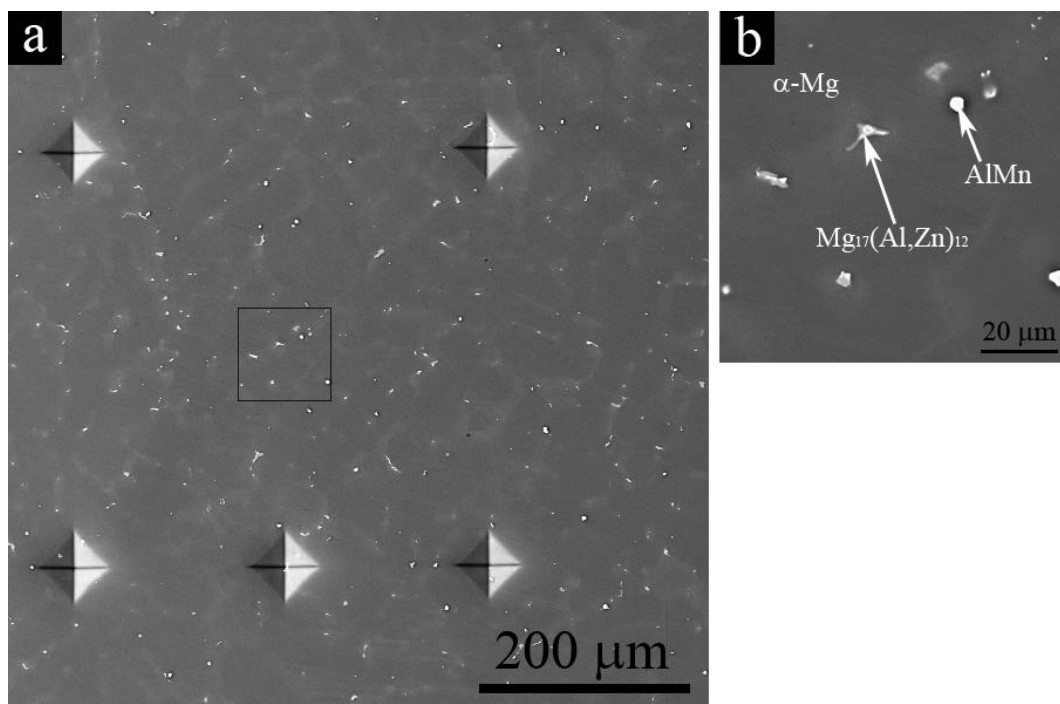
Mikrostruktura a chemická analýza sledovaných částic, případně oblastí na vícefázových částicích, byla následně hodnocena na rastrovacím elektronovém mikroskopu PHILIPS XL30 s mikroanalyzátozem EDAX a na rastrovacím elektronovém mikroskopu ULTRA PLUS (Carl Zeiss GmbH, Germany), vybaveným energetickým disperzním rentgenovým spektrometrem X-MAX (Oxford Instruments, England).

Pozorování korozního chování slitin AZ31 a AZ61 bylo provedeno technologií Mikroskopie atomárních sil (Veeco Multi Mode 8 s Nanoscope V regulátorem) a pomocí peristaltické pumpy, která simuluje přívod a odvod tělních tekutin, s rychlostí proudu cca $90 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$.

Během pozorování vzorků na AFM byly použity roztoky simulovaných tělních tekutin, přesněji Hankovi roztoky. V prvním případě byl použit prostý (SBF) Hankův roztok (tab. 4.2.2) a v druhém případě obohacený (SBF+) Hankův roztok s $0,14 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ vápníku a $0,09767 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ hořčíku. Tyto roztoky byly ke vzorkům přiváděny pomocí peristaltické pumpy (simulace tělních tekutin) s rychlostí proudu cca $90 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Vzorek samotný byl umístěn ve vodní cele a skenován pomocí sondy s hrotem MPP-32100-10 (Cont10). Hrot je rotační a bez povlaku. Kmitá s frekvencí 10kHz s momentem $0,1 \text{ N/m}$.

Tab. 4.2.2 Koncentrace iontů v Hankově roztoku [$\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$]

	HCO_3^-	K^+	Cl^-	Na^+	Ca^{+2}	Mg^{+2}	HPO_4^{-2}	SO_4^{-2}
HBSS	4,2	5,7	145,6	141,7	1,7	0,8	4,2	0,8

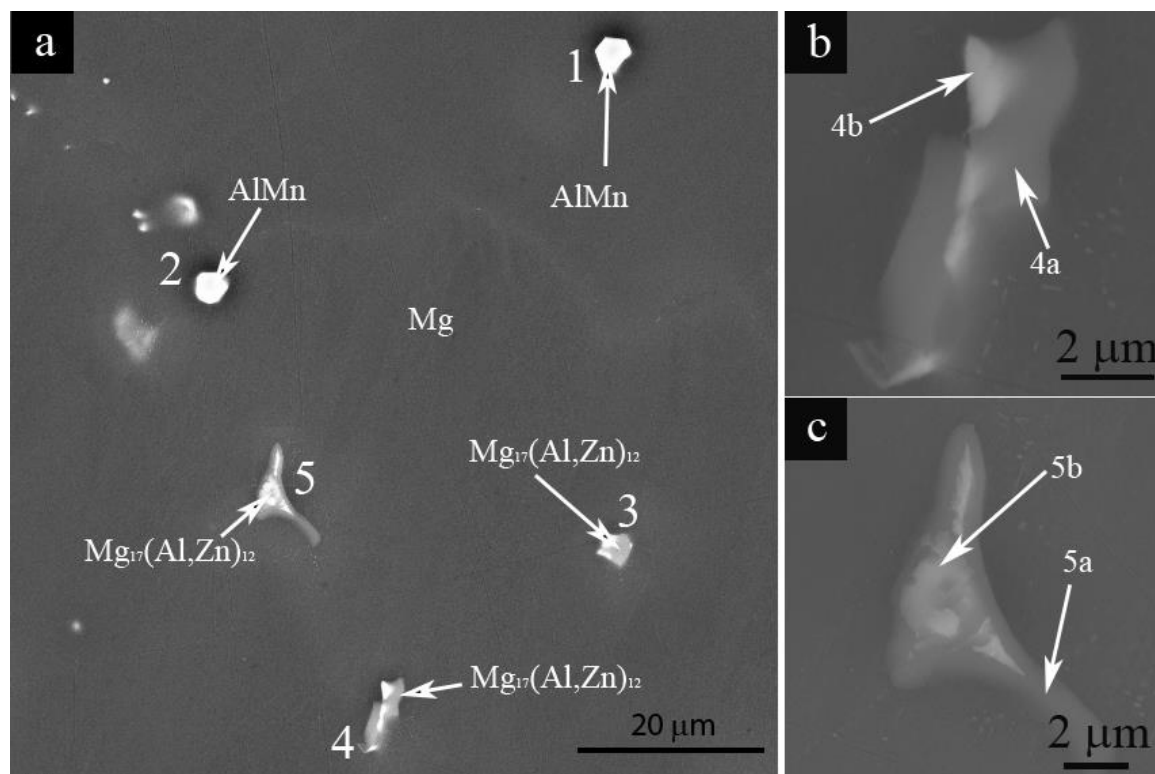


Obr. 4.2.1 Metallografický snímek mikrostruktury slitiny AZ31 s vtisky (a), detail (b)

4.3. Výsledky experimentů

4.3.1. Korozní degradace slitiny AZ31 v SBF

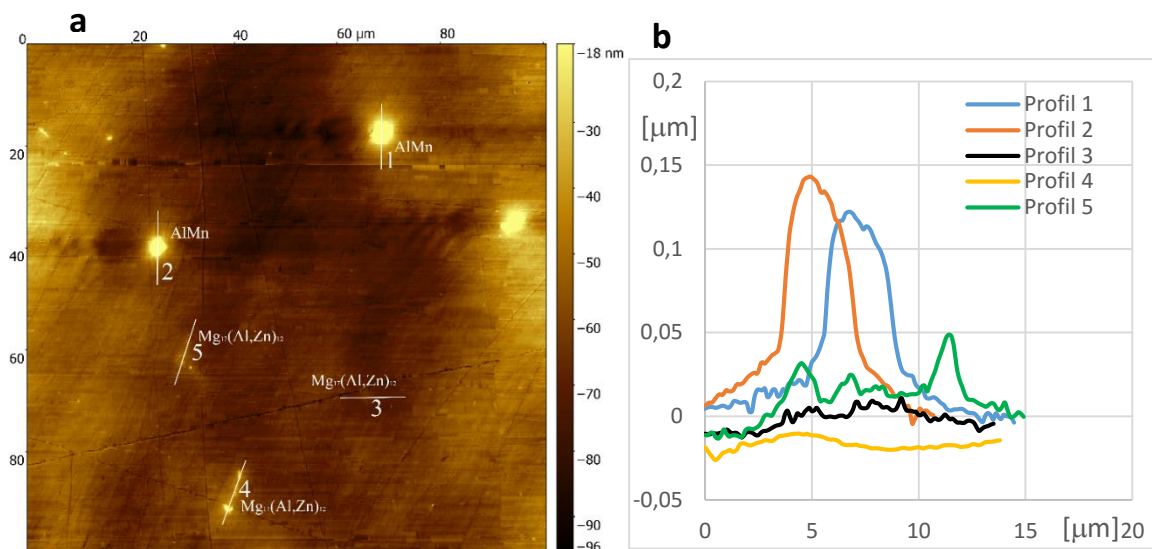
Mikrostruktura hořčíkové slitiny AZ31 (obr. 4.3.1) je tvořena α -matricí Mg, částicemi na bázi AlMn (fáze 1, 2 obr. 4.3.1a) a částicemi $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$ (fáze 3 až 5 obr. 4.3.1a). Částice jsou dvoufázové, světlejší oblast je tvořena vyšším obsahem zinku případně manganu (obr. 4.3.1b, 4.3.1c, tab. 4.3.1).



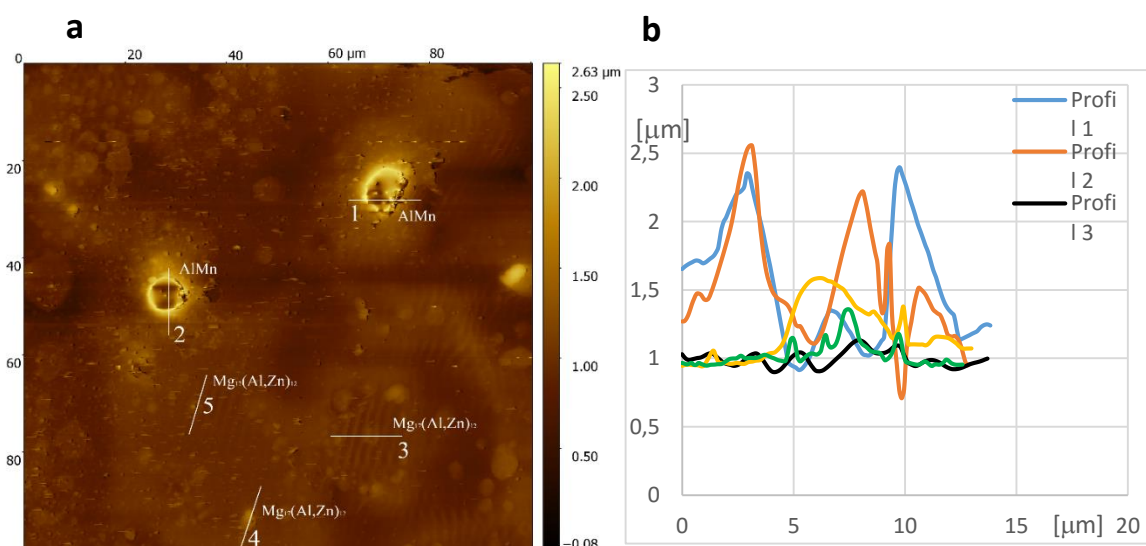
Obr. 4.3.1 Mikrostruktura slitiny AZ31 (a), detaily fází (b, c)

Tab. 4.3.1 Chemické složení pozorovaných částic [hm. %]

Částice	Místo analýzy	Mg	Al	Mn	Zn	Si	Cr
1		3,2	33,6	62,4	0,3	0,4	0,1
2		4,5	33,3	61,5	0,2	0,4	0,1
3	3a	60,3	20,0		19,7		
	3b	55,2	16,5		28,3		
4	4a	64,1	19,8	1,1	15,0		
	4b	43,6	30,5	22,5	3,4		
5	5a	80,5	13,0		6,6		
	5b	57,8	18,4	0,4	23,5		



Obr. 4.3.2 Morfologie (a) a profil (b) povrchu vzorku slitiny AZ31, doba koroze 0 hodin.



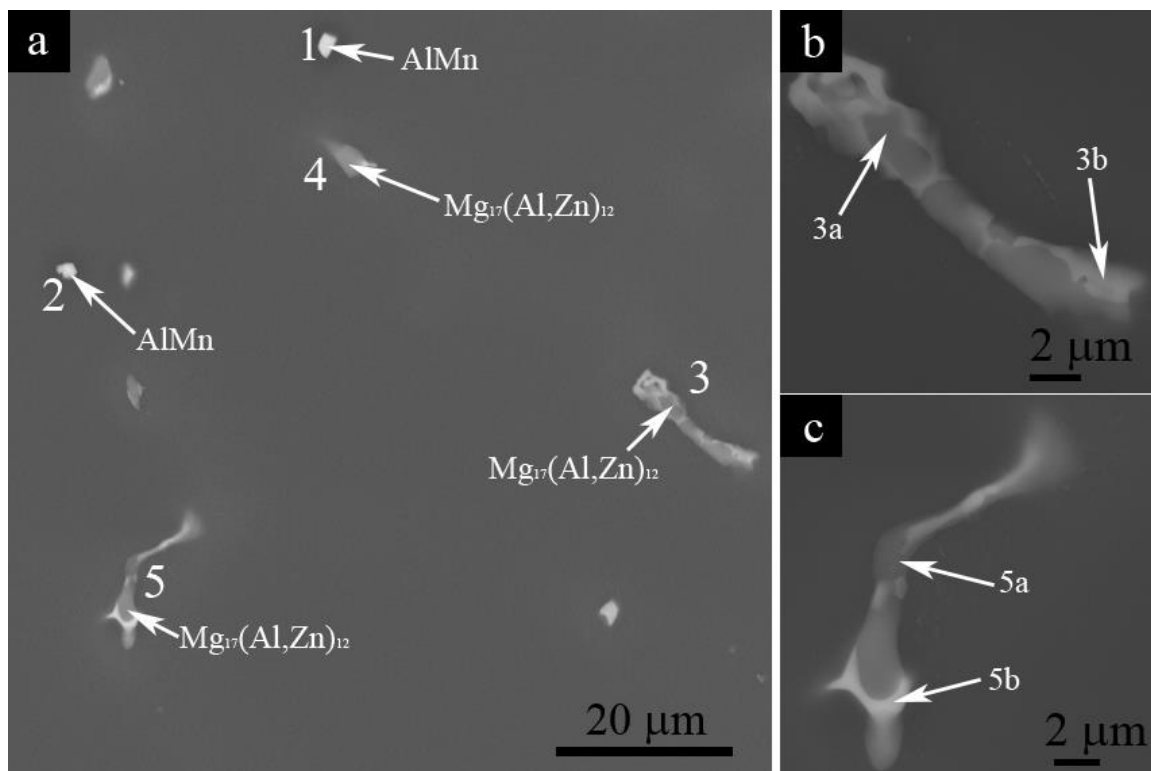
Obr. 4.3.3 Morfologie (a) a profil (b) povrchu vzorku slitiny AZ31, doba koroze 3 hodiny.

Morfologie povrchu vzorku zobrazeného pomocí AFM před působením korozního prostředí je uvedena na obr. 4.3.2a. Z měření profilu v jednotlivých oblastech odpovídajících mikrostrukturnímu hodnocení (obr. 4.3.1) vyplývá, že fáze na bázi AlMn jsou vlivem přípravy vzorku nad povrchem matrice. Měřením profilu byly dále identifikovány fáze $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$ (obr. 4.3.2b).

V důsledku působení korozního prostředí (SBF) došlo na povrchu vzorku k plošnému vyloučení korozních produktů v matrici mikrostruktury a lokálnímu koroznímu napadení v oblasti sledovaných částic (obr. 4.3.3a). V oblasti, kde byly v matrici vzorku vyloučeny fáze na bázi AlMn je patrné, že došlo v průběhu 3 hodin k uvolnění částice. Z profilu ve sledovaných oblastech je zřejmé, že k uvolnění částic AlMn došlo v důsledku lokálního korozního napadení na rozhraní mezi částicí a hořčíkovou maticí vzorku a tím současně k výraznému nárůstu korozních zplodin (obr. 4.3.3b).

V případě dvoufázových částic $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$ je z obrázku profilu 4.3.2b a 4.3.3b patrné, že dochází k rovnoměrné korozi společně s hořčíkovou maticí.

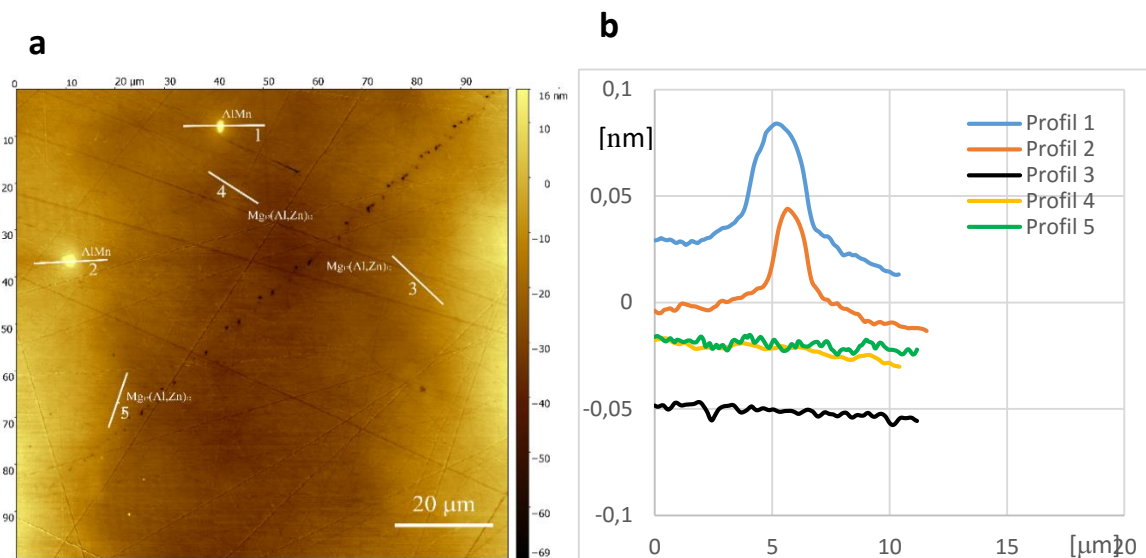
Hořčíková slitina AZ31 má mikrostrukturu (obr. 4.3.4) tvořenou α -matricí Mg, částicemi na bázi AlMn (fáze 1, 2 obr. 4.3.4a) a částicemi $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$ (fáze 3 až 5 obr. 4.3.4a). Světlejší oblast dvoufázové částice $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$ je tvořena vyšším obsahem zinku a nižším obsahem hliníku (obr. 4.3.4b, 4.3.4c, tab. 4.3.2). Jednofázové částice AlMn jsou světlejší s vyšším obsahem manganu (obr. 4.3.4a).



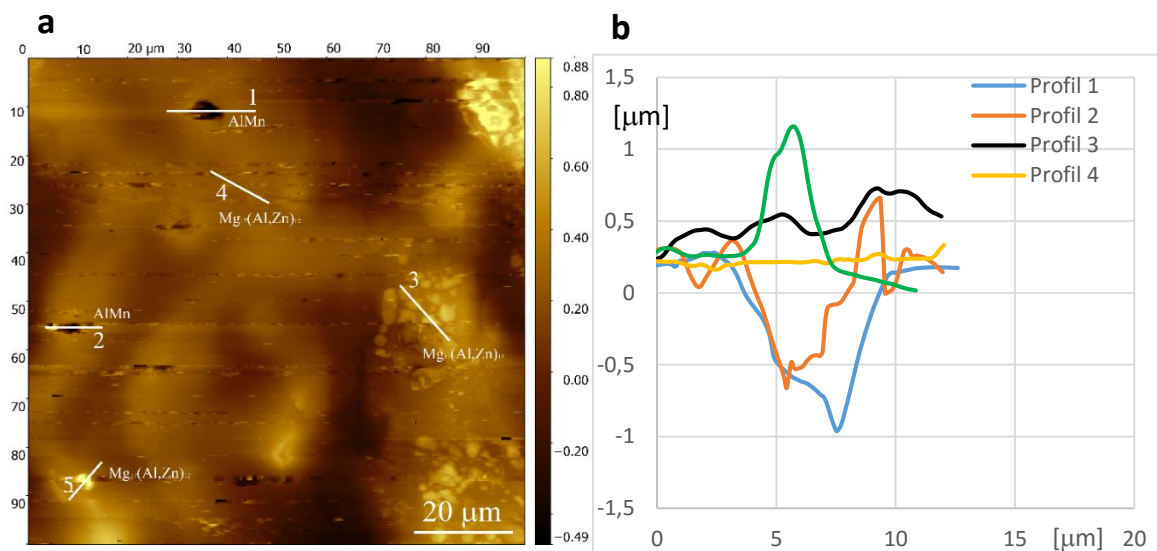
Obr. 4.3.4 Mikrostruktura slitiny AZ31 (a), detaily fází (b, c)

Tab. 4.3.2 Chemické složení pozorovaných částic [hm. %]

Částice	Místo analýzy	Mg	Al	Mn	Zn	Si	Ti
1		30,5	26,6	42,6		0,3	
2		53,4	19,8	26,0		0,2	0,7
3	3a	73,0	16,4		10,6		
	3b	68,8	12,9		18,3		
4	4a	62,5	19,3		18,2		
	4b	65,8	12,4		21,8		
5	5a	61,1	20,1		18,8		
	5b	59,9	13,9		26,2		



Obr. 4.3.5 Morfologie (a) a profil (b) povrchu vzorku slitiny AZ31, doba koroze 0 hodin.



Obr. 4.3.6 Morfologie (a) a profil (b) povrchu vzorku slitiny AZ31, doba koroze 23 hodin.

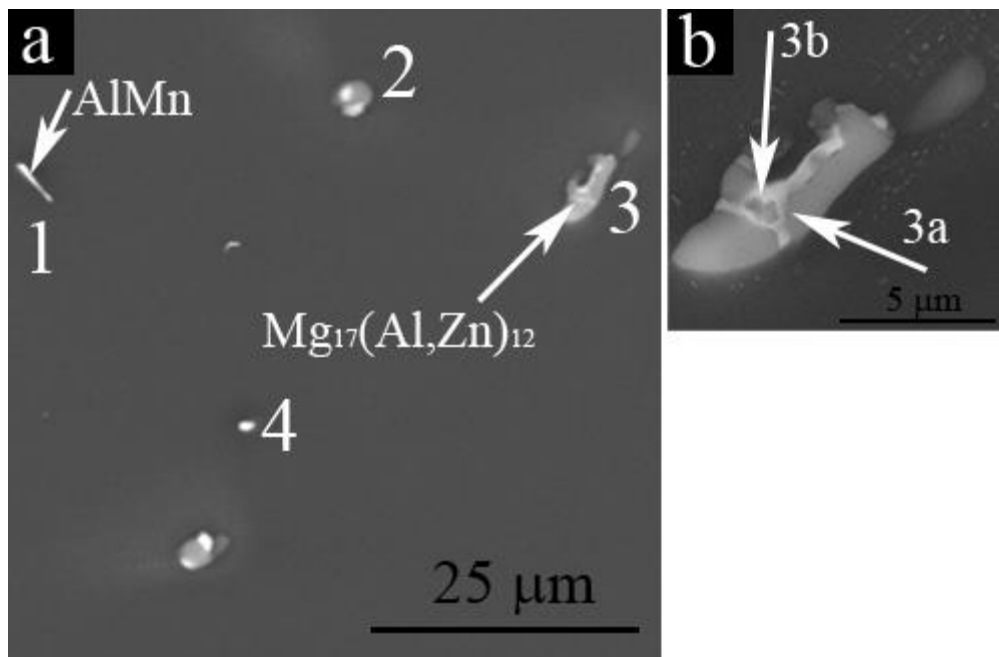
Z morfologie povrchu slitiny AZ31 (obr. 4.3.5a) a profilu povrchu (obr. 4.3.5b) je patrné, že z povrchu vzorku po jeho přípravě vystupují částice AlMn, které byly identifikovány pomocí mikrostruktury a chemické analýzy (obr. 4.3.4, tab. 4.3.2). Dvoufázové částice Mg₁₇(Al,Zn)₁₂ lze na obrázku profilu (obr. 4.3.5b) pozorovat jen obtížně, neboť z povrchu nevystupují a k jejich identifikaci slouží pouze snímek mikrostruktury (obr. 4.3.4).

Po vystavení vzorku koroznímu prostředí (SBF) došlo ke koroznímu napadání na celém povrchu vzorku. V případě dvoufázových částic Mg₁₇(Al,Zn)₁₂, které jsou na obrázku 4.3.6a již viditelné, je patrné, že došlo ke koroznímu napadení a degradaci povrchu natolik, že na povrch vystoupily podpovrchové částice. To lze potvrdit z obrázku profilu 4.3.6b, kde je patrný nárůst profilu potvrzující vystupující částice.

V případě jednofázových částic na bázi AlMn došlo k vyloučení korozních produktů na fázovém rozhraní mezi α -matricí Mg a částicí AlMn (obr. 4.3.6b, profil 2). Obě dvě pozorované částice AlMn byly uvolněny z povrchu v důsledku tohoto korozního napadení. V případě AlMn částice označené jako 1 (obr. 4.3.6) došlo následně k rovnoměrné korozi a uvolnění nahromaděných korozních produktů, které vznikly v důsledku koroze.

4.3.2. Korozní degradace slitiny AZ31 v SBF+

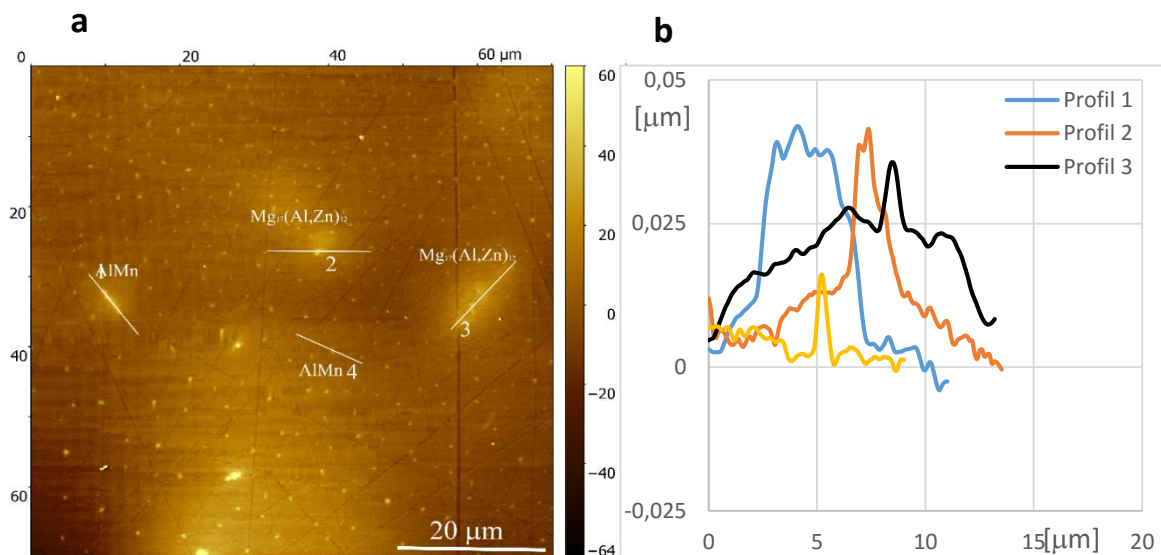
Hořčíková slitina AZ31 má mikrostrukturu (obr. 4.3.7) tvořenou α -matricí Mg, jednofázovými částicemi na bázi AlMn (fáze 1 obr. 4.3.7a) a dvoufázovými částicemi $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$ (fáze 3 obr. 4.3.7a, 4.3.7b). Viditelnější respektive světlejší oblast dvoufázové částice $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$ je tvořena vyšším obsahem zinku a nižším obsahem hliníku a hořčíku (obr. 4.3.7b, tab. 4.3.3).



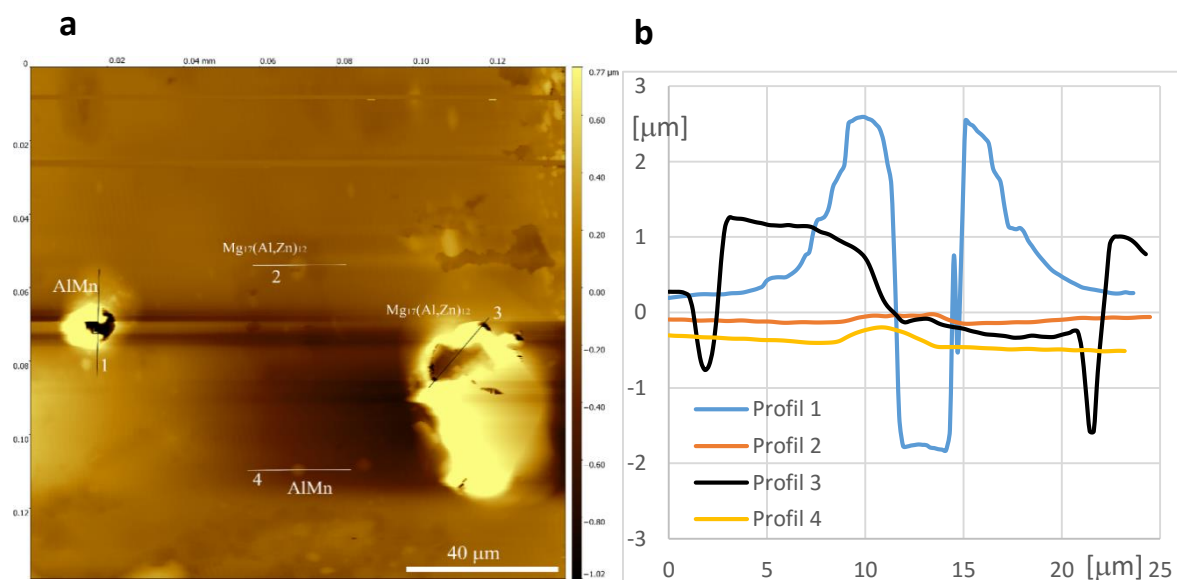
Obr. 4.3.7 Mikrostruktura slitiny AZ31 (a), detail fáze (b)

Tab. 4.3.3 Chemické složení pozorovaných částic [hm. %]

Částice	Místo analýzy	Mg	Al	Mn	Zn
1		65,3	16,6	18,2	
3	3a	71,2	18,9		10,0
	3b	64,7	17,9		17,5



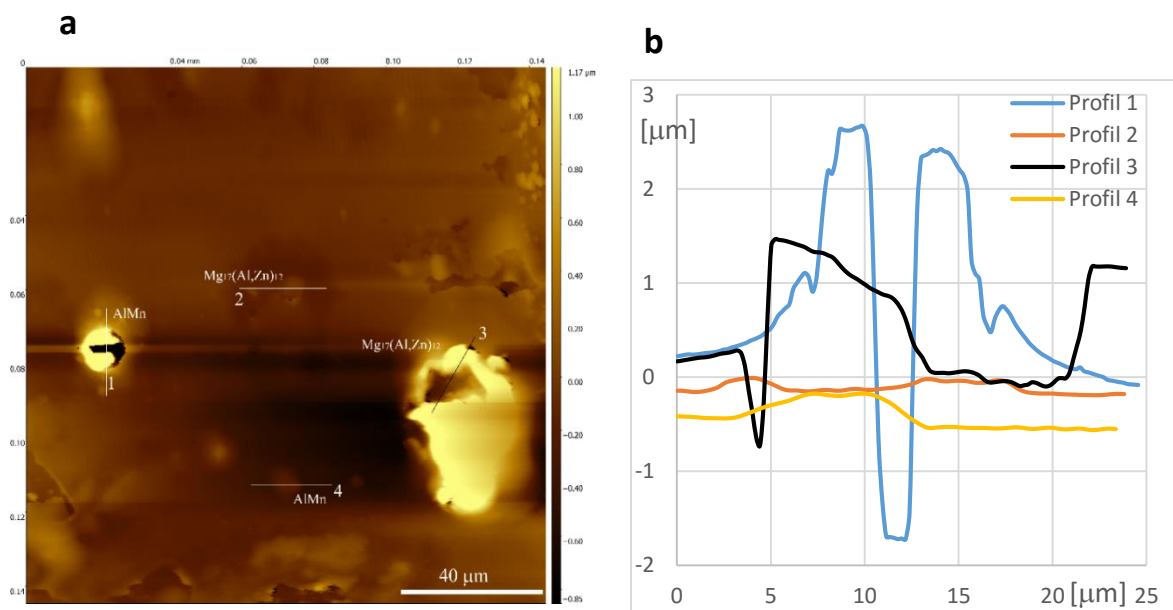
Obr. 4.3.8 Morfologie (a) a profil (b) povrchu vzorku slitiny AZ31, doba koroze 0 hodin.



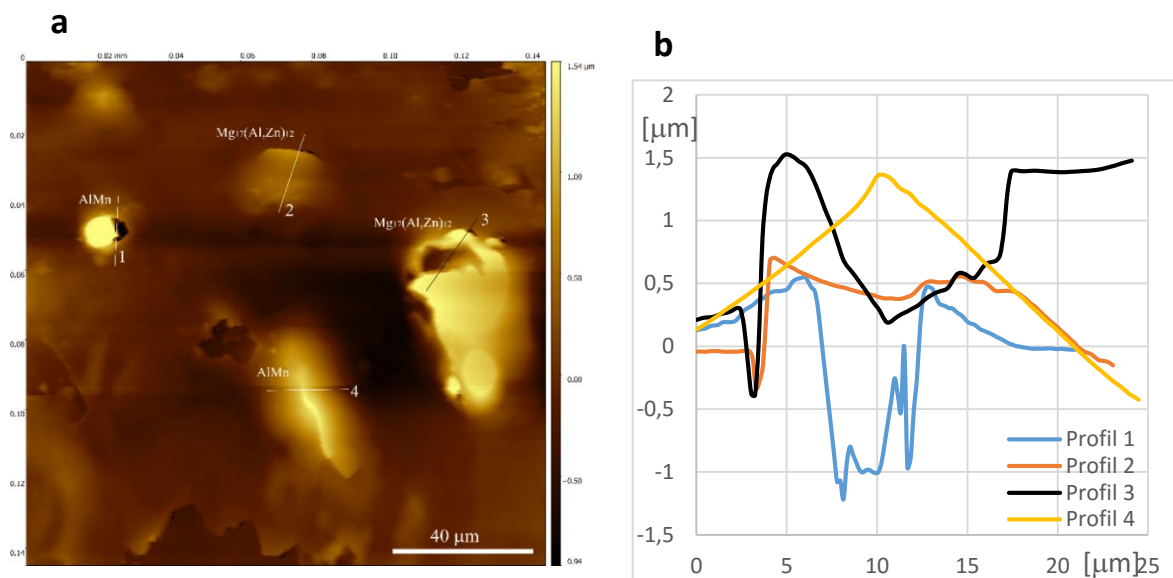
Obr. 4.3.9 Morfologie (a) a profil (b) povrchu vzorku slitiny AZ31, doba koroze 26 hodin.

Na obrázku morfologie povrchu vzorku (obr. 4.3.8a) jsou částice pozorované na mikrostrukturním snímku (obr. 4.3.7). Jejich přítomnost je potvrzena u z křivek profilu povrchu (obr. 2b), kde částice více či méně vystupují nad povrch vzorku.

Po 26 hodinách, při kterých byl vzorek vystaven koroznímu prostředí (SBF+) došlo k lokálnímu koroznímu napadení v oblasti AlMn částice 1. Je patrné agresivní napadení částice směrem od rozhraní s hořčíkovou maticí (obr. 4.3.9a). Podobné korozní napadení od rozhraní lze pozorovat i u částice 3 (obr. 4.3.9b). Koroze částic 2 a 4 probíhá velmi pomalu a rovnoměrně jak je patrné na obrázku profilu (obr. 4.3.9b).



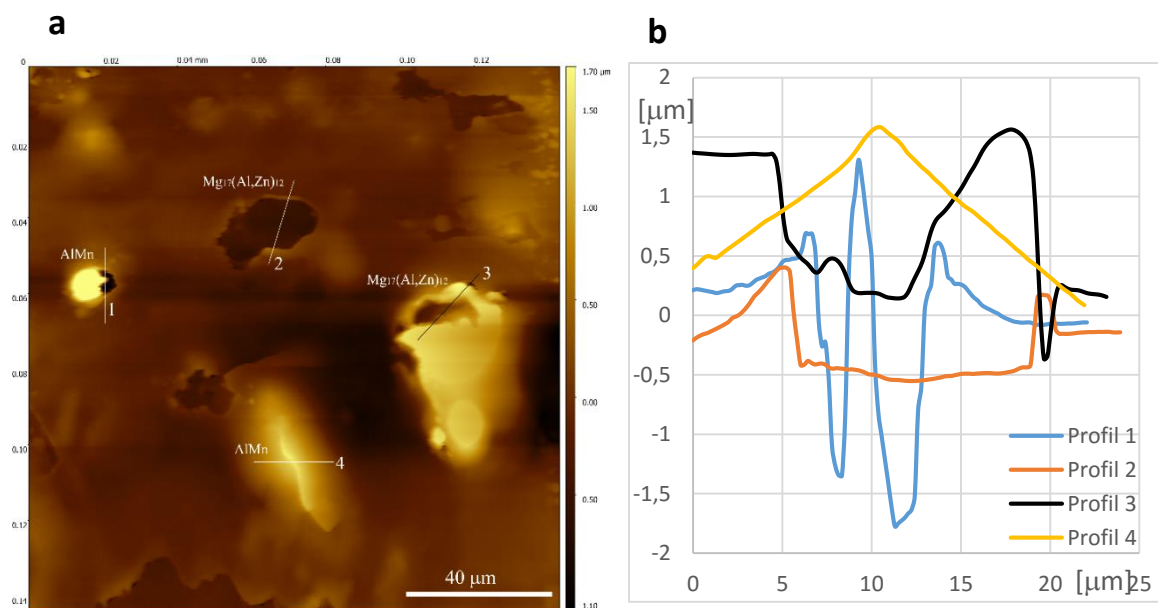
Obr. 4.3.10 Morfologie (a) a profil (b) povrchu vzorku slitiny AZ31, doba koroze 36 hodin.



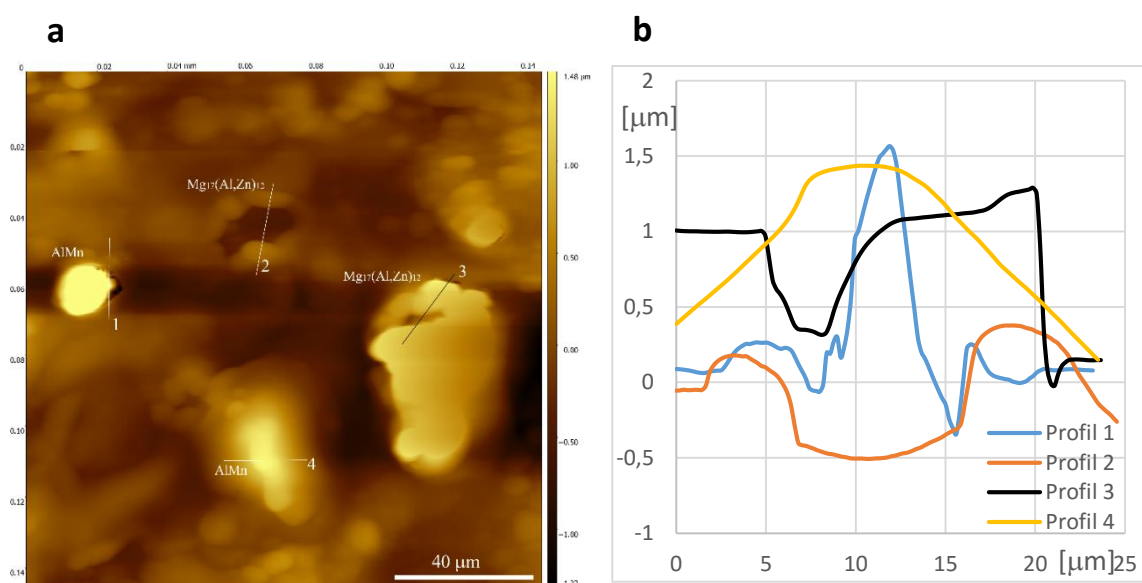
Obr. 4.3.11 Morfologie (a) a profil (b) povrchu vzorku slitiny AZ31, doba koroze 42,5 hodin.

Po dalších 36 hodinách vystavování vzorku koroznímu prostředí (SBF+) pokračuje lokální korozní napadení AlMn částice 1 (obr. 4.3.10), kde dochází k úbytku objemu původní částice, nárůstu množství korozních zplodin a k pokračující korozi.

Ke změně morfologie došlo po 42,5 hodinách, kdy v důsledku rovnoměrné koroze hořčíkové matrice vylezly na povrch zbylé doposud z větší části skryté částice 2 a 4 (obr. 4.3.11a). V případě AlMn částice 1 pokračuje korozní napadení a nyní pozorujeme též korozní napadení v případě částice 2, ke kterému dochází též směrem od fázového rozhraní mezi matricí a částicí (obr. 4.3.11b).



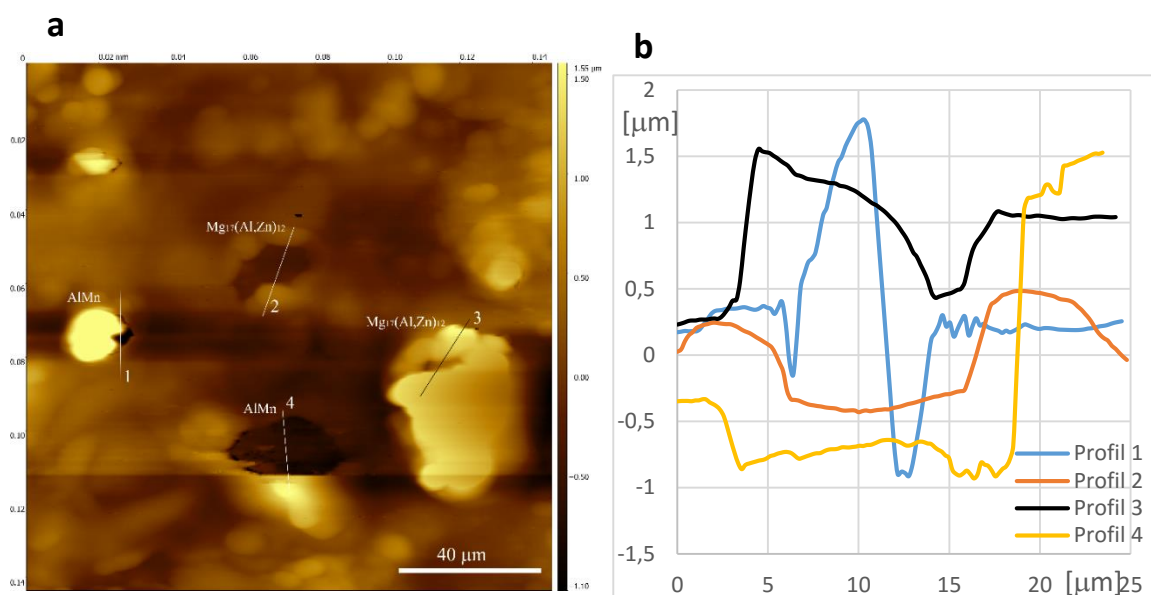
Obr. 4.3.12 Morfologie (a) a profil (b) povrchu vzorku slitiny AZ31, doba koroze 46 hodin.



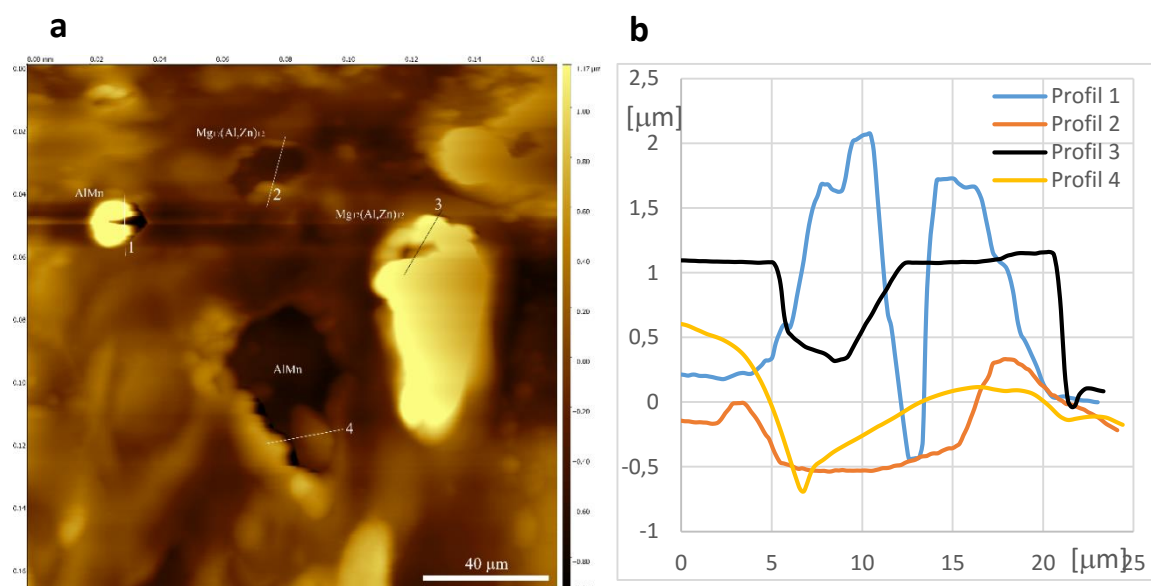
Obr. 4.3.13 Morfologie (a) a profil (b) povrchu vzorku slitiny AZ31, doba koroze 82 hodin.

K další změně morfologie došlo po 46 hodinách, kdy se z povrchu uvolnila částice 2 (obr. 4.3.12a), přičemž je patrný nárůst korozních zplodin po části okraje uvolněné částice (obr. 4.3.12b). Ostatní pozorované částice pokračují v korozi, přičemž nejvíce je to patrné u AlMn částice 1, kde je zřejmá agresivní koroze směrem do nitra částice.

Další pozorování bylo provedeno po 82 hodinách, kdy došlo k vyplnění uvolněných částí fáze korozními produkty u AlMn částice 1 (obr. 4.3.13). Ostatní částice od posledního pozorování korodovaly velmi pomalu a v případě místa uvolněné částice 2 pozorujeme rovnoměrnou korozi matrice a uvolnění korozních zplodin z povrchu (obr. 4.3.13b).



Obr. 4.3.14 Morfologie (a) a profil (b) povrchu vzorku slitiny AZ 31, doba koroze 83 hodin.



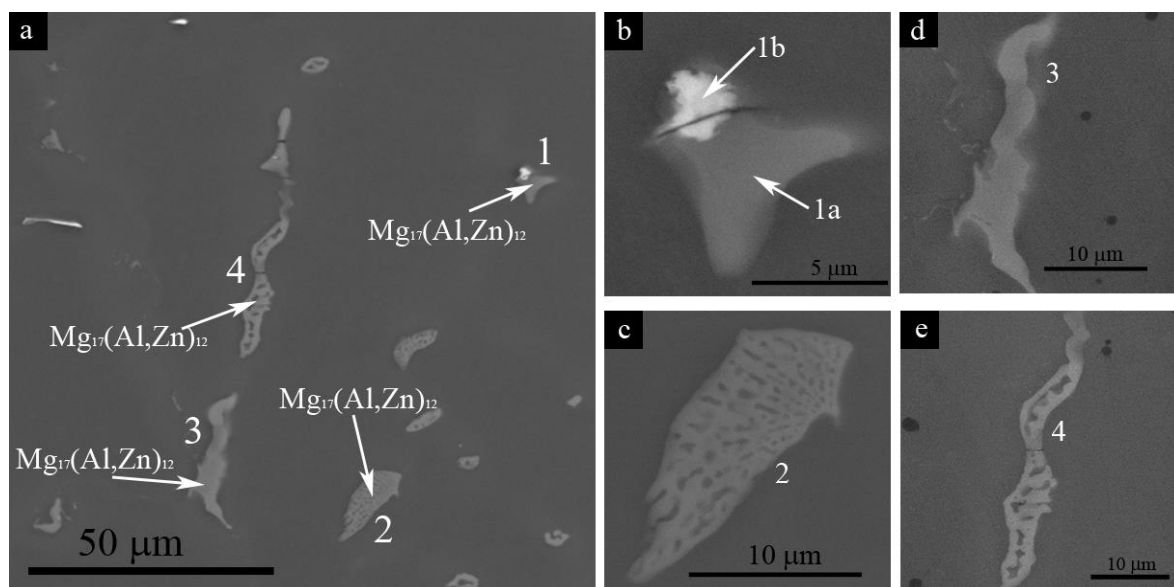
Obr. 4.3.15 Morfologie (a) a profil (b) povrchu vzorku slitiny AZ 31, doba koroze 93 hodin.

Po 83 hodinách vystavení koroznímu prostředí (SBF+) došlo ke změně morfologie povrchu v důsledku částečného uvolnění AlMn částice 4 (obr. 4.3.14a). Z profilu povrchu v daném místě (obr. 4.3.14b) pozorujeme výšku vzniklého důlku, který oslabil danou část matrice pro další korozní napadení, které se projevilo po 93 hodinách, kdy došlo k uvolnění i zbytku částice 4 (obr. 4.3.15). Na obrázku 4.3.14 je možné pozorovat zaplnění mezery mezi dvěma částmi částice 3, k čemuž dochází v důsledku vzniku korozních produktů po vnitřních stranách částice.

V případě částic 2 a 4 dochází nadále k rovnoměrné korozi matrice a korozních zplodin vzniklých po stranách bývalých částic (obr. 4.3.14). Částice 1 i po 93 hodinách odolává uvolnění, i přesto, že je zde patrné agresivní lokální napadání na rozhraní (obr. 4.3.15b).

4.3.3. 77Korozní degradace slitiny AZ61 SBF

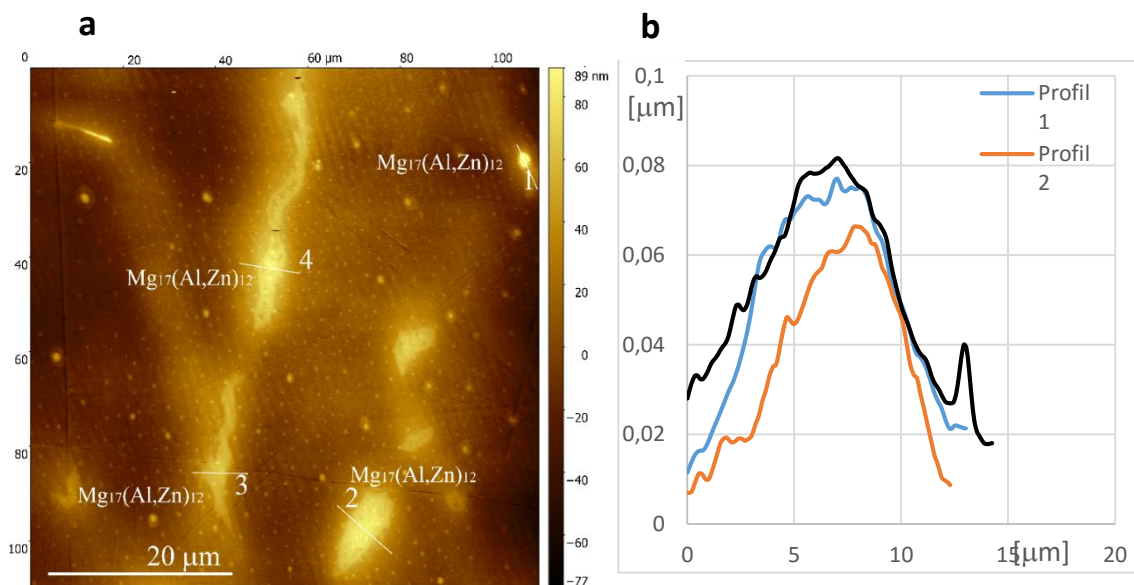
Hořčíková slitina AZ61 má mikrostrukturu (obr. 4.3.16) tvořenou α -matricí Mg a dvoufázovými částicemi $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$ (fáze 2 až 5 obr. 4.3.16). Světlejší oblast dvoufázové částice $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$ označené jako 1 odpovídá chemickému složení s vyšším obsahem zinku respektive manganu (obr. 4.3.16b, tab. 4.3.4).



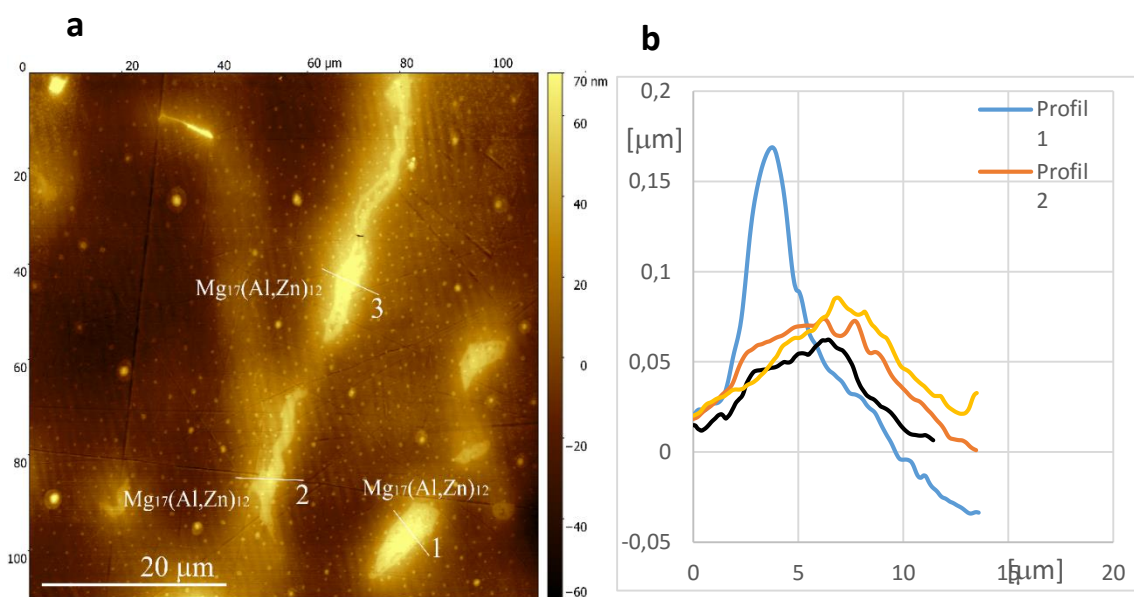
Obr. 4.3.16 Mikrostruktura slitiny AZ61 (a), detaily fází (b,c,d,e)

Tab. 4.3.4 Chemické složení pozorovaných částic [hm. %]

Částice	Místo analýzy	Mg	Al	Mn	Zn
1	1a	65,5	27,9		6,7
	1b	35,5	43,0	19,7	1,8
2		65,4	26,3		8,3
3		59,2	31,8		9,0
4		63,7	27,2		9,1



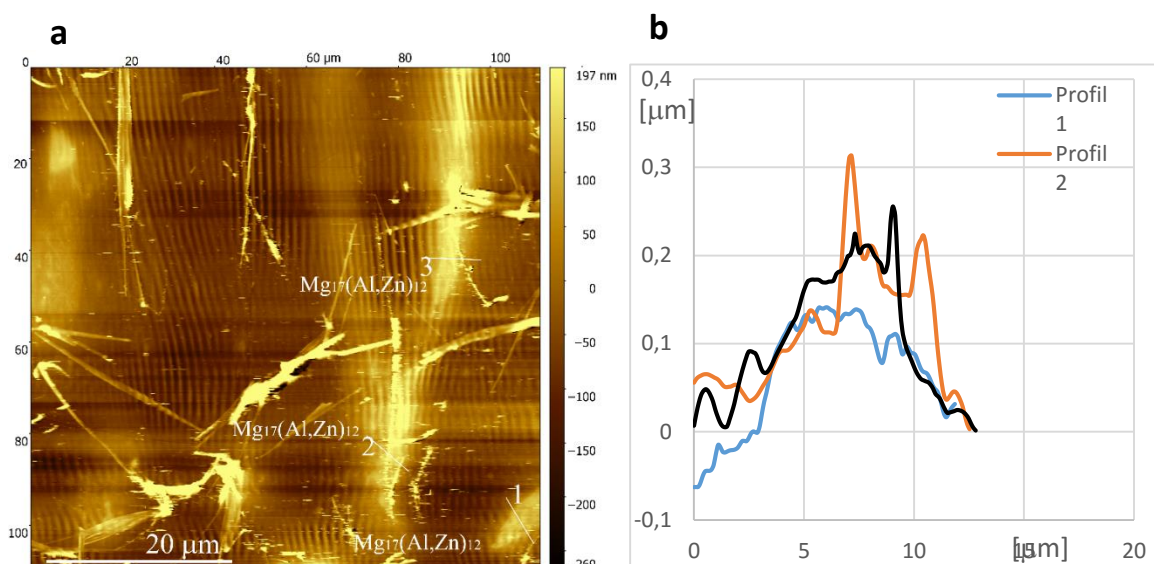
Obr. 4.3.17 Morfologie (a) a profil (b) povrchu vzorku slitiny AZ61, doba koroze 0 hodin.



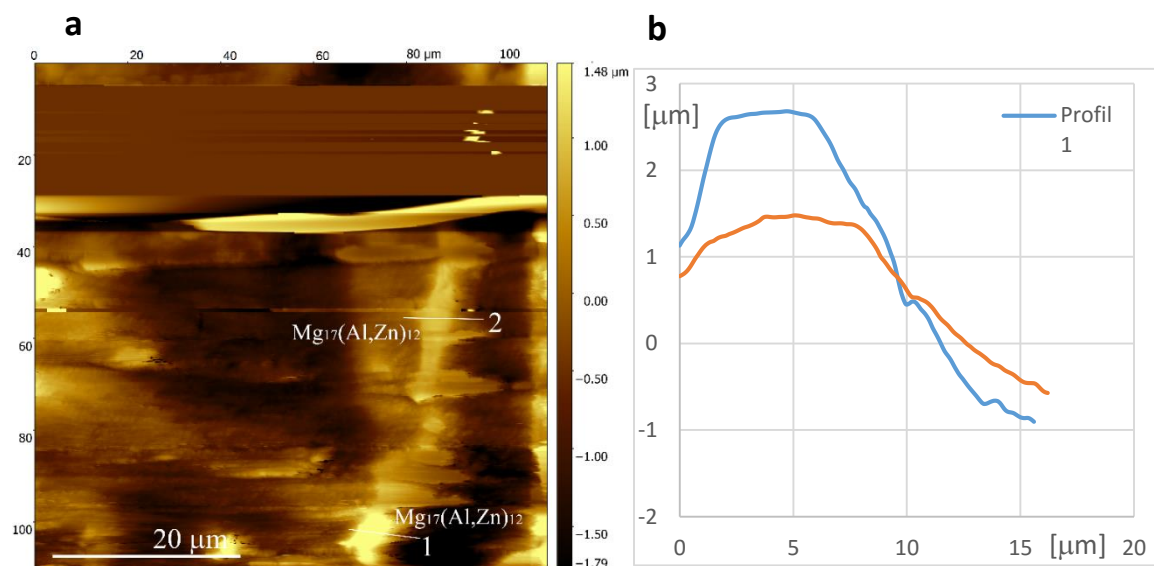
Obr. 4.3.18 Morfologie (a) a profil (b) povrchu vzorku slitiny AZ61, doba koroze půl hodiny.

Morfologie povrchu vzorku slitiny AZ61 po přípravě a úpravě povrchu odpovídá obrázku mikrostruktury (obr. 4.3.16), kde nad hladinu povrchu vystupují viditelné částice $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$ a nejvíce částice 1 obohacená o mangan (obr. 4.3.17).

Již po půl hodině vystavení vzorku koroznímu prostředí (SBF) je zřejmý drift vzorku vlivem snímání povrchu hrotem AFM. Nyní již jsou viditelné pouze 3 částice (obr. 4.3.18a), které doposud korodují jen velmi slabě (obr. 4.3.18b)



Obr. 4.3.19 Morfologie (a) a profil (b) povrchu vzorku slitiny AZ61, doba koroze 5 hodin.



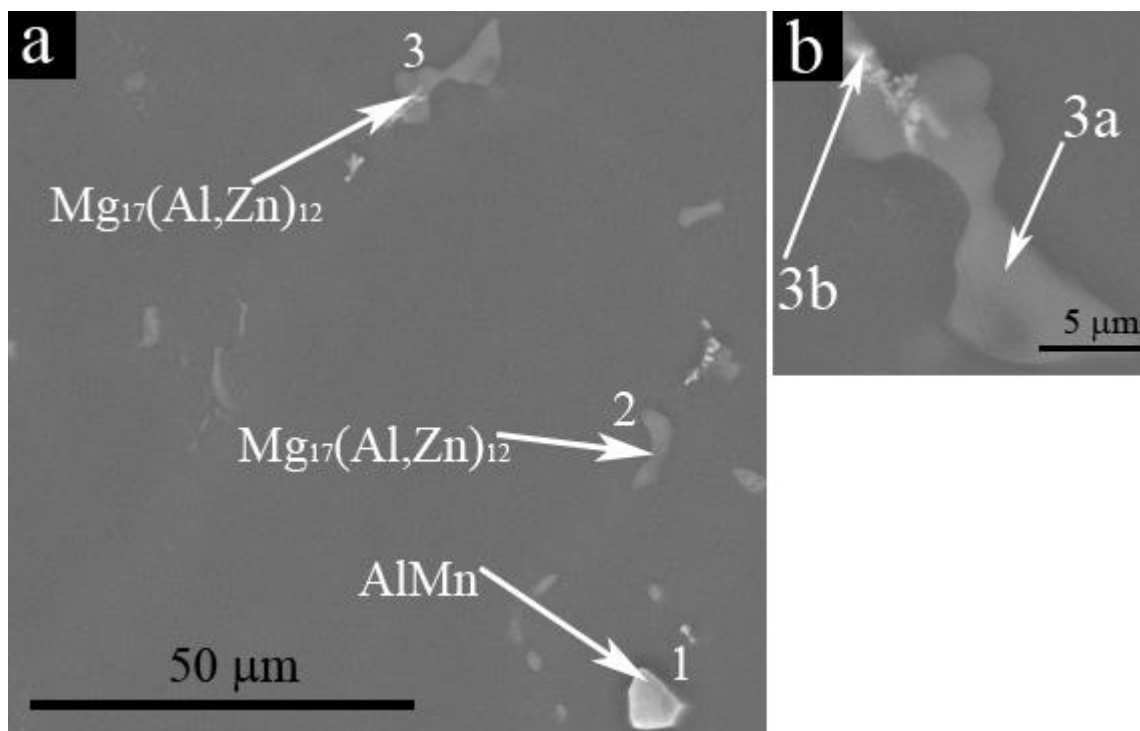
Obr. 4.3.20 Morfologie (a) a profil (b) povrchu vzorku slitiny AZ61, doba koroze 24 hodin.

Po 5 hodinách již na snímku morfologie povrchu (obr. 4.3.19a) pozorujeme rozmazané částice v důsledku podmínek měření a uvolňování korozních produktů do SBF roztoku. Z profilů povrchu (obr. 4.3.19b) i z morfologie povrchu (obr. 4.3.19a) je patrná stálá přítomnost všech částic a stejně tak jejich postupná koroze, kterou lze poznat ze změny výšky profilů.

Poslední měření bylo provedeno za přítomnosti SBF+ po 24 hodinách. Na snímku jsou vzhledem k driftu patrné již jen dvě částice a to 3 a 4 (obr. 4.3.20a). Z profilu povrchu je zřejmá silná koroze okolní hořčíkové matrice a malá koroze samotných částic (obr. 4.3.20).

4.3.4. Korozní degradace slitiny AZ61 SBF+

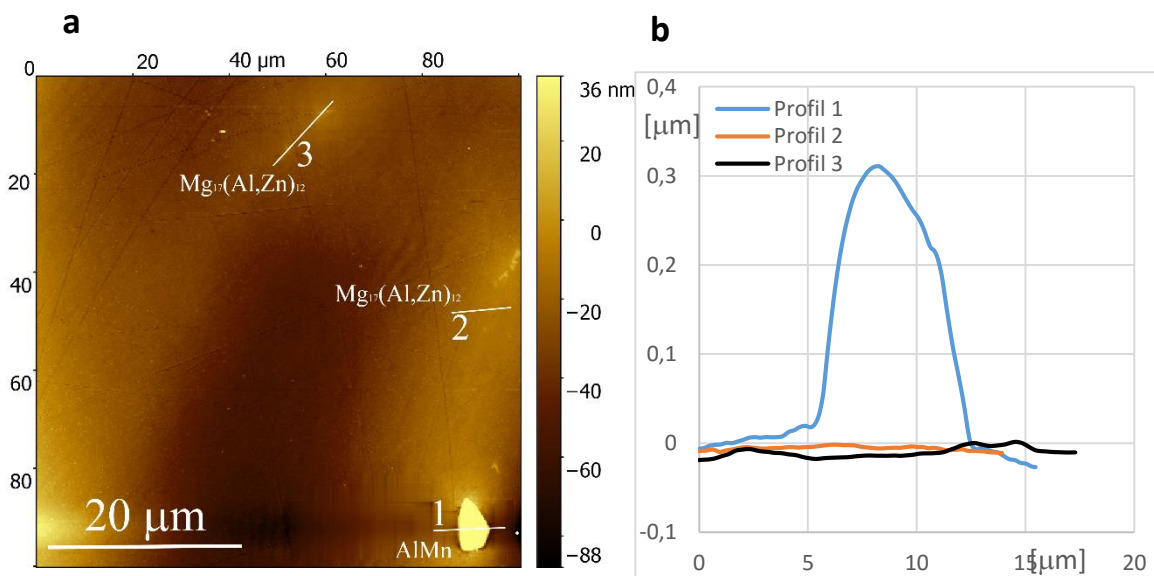
Hořčíková slitina AZ61 má mikrostrukturu (obr. 4.3.21) tvořenou α -matricí Mg, jednofázovými částicemi na bázi AlMn (fáze 1 obr. 4.3.21a) a dvoufázovými částicemi $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$ (fáze 2 a 3 obr. 4.3.21a, 4.3.21b). Světlejší oblast dvoufázové částice $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$ označené jako 3 odpovídá chemickému složení s vyšším obsahem zinku respektive manganu (obr. 4.3.21b, tab. 4.3.5).



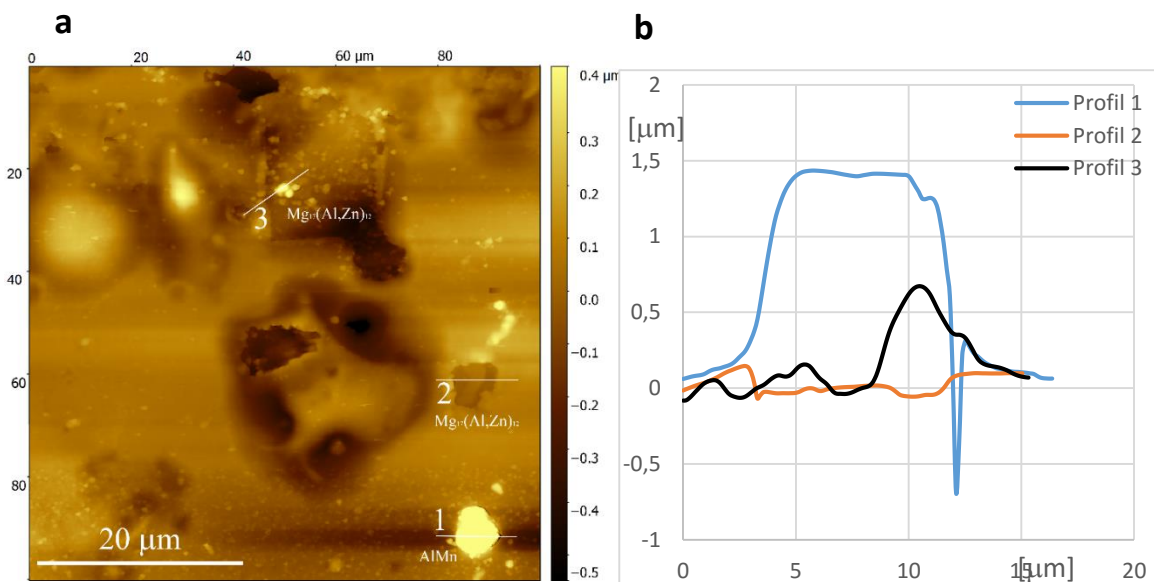
Obr. 4.3.21 Mikrostruktura slitiny AZ61 (a), detail fáze (b)

Tab. 4.3.5 Chemické složení pozorovaných částic [hm. %]

Částice	Místo analýzy	Mg	Al	Mn	Zn
1			41,8	58,2	
4		70,1	23,8		6,1
3	3a	63,4	28,7	7,9	
	3b	48,6	36,3	13,5	1,6



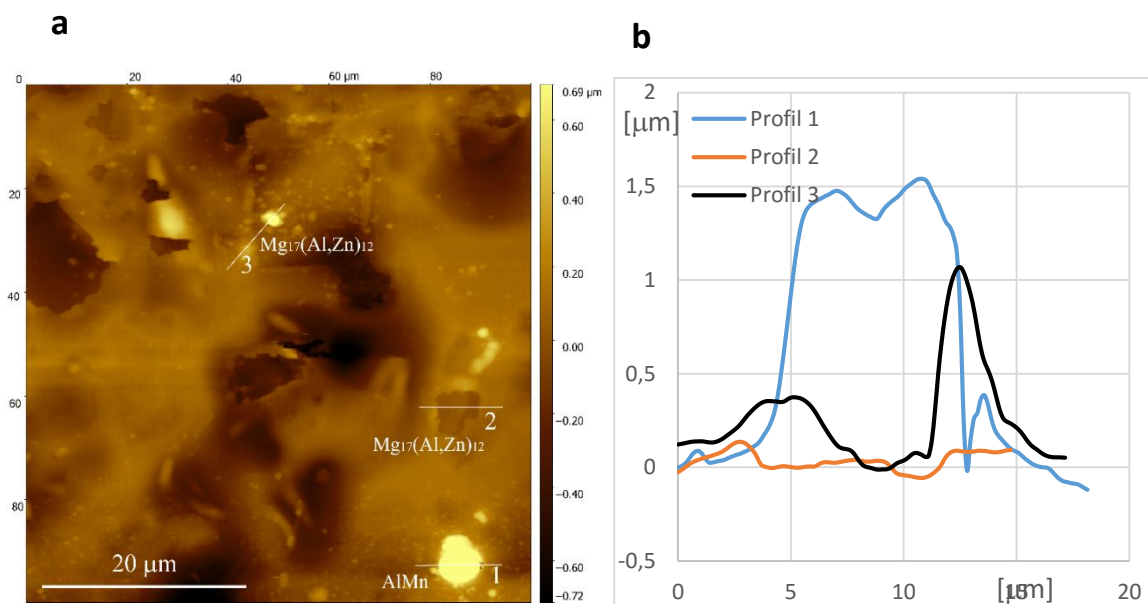
Obr. 4.3.22 Morfologie (a) a profil (b) povrchu vzorku slitiny AZ61, doba koroze 0 hodin.



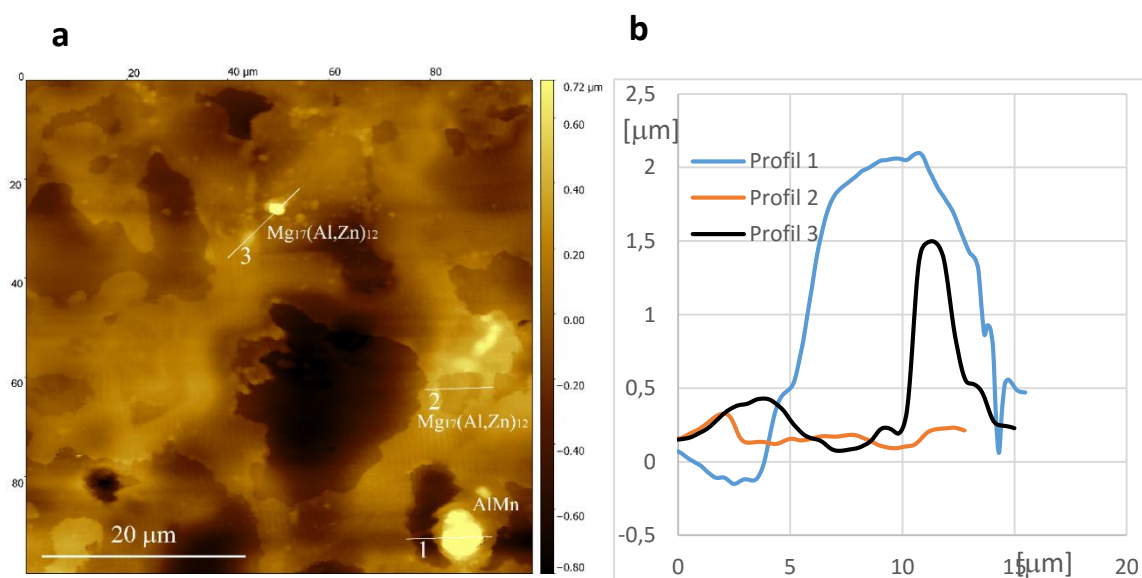
Obr. 4.3.23 Morfologie (a) a profil (b) povrchu vzorku slitiny AZ61, doba koroze 24

Morfologie povrchu vzorku slitiny AZ61 byla po přípravě a úpravě povrchu relativně rovná s výjimkou částic na bázi AlMn, které vystupovaly nad hladinu povrchu vzorku (obr. 4.3.22). Dvoufázové částice jsou na obrázku 4.3.22a stěží viditelné.

Vyšší viditelnosti dosáhla dvoufázové částice 3 po 24 hodinách, při kterých byl vzorek vystaven koroznímu prostředí (SBF+). Lze pozorovat jasné manganem obohacené části, které vystupují na povrch po korozi okolní hořčíkové matrice (obr. 4.3.23). V případě částice 2 došlo k uvolnění částice a poté i ke korozi korozních zplodin, které nejsou na profilu povrchu již téměř patrné (obr. 4.3.23). AlMn částice 1 je nadále přítomna a ze snímku profilu je patrný počátek lokálního korozního napadání od fázového rozhraní mezi částicí a hořčíkovou matricí (obr. 4.3.23b)



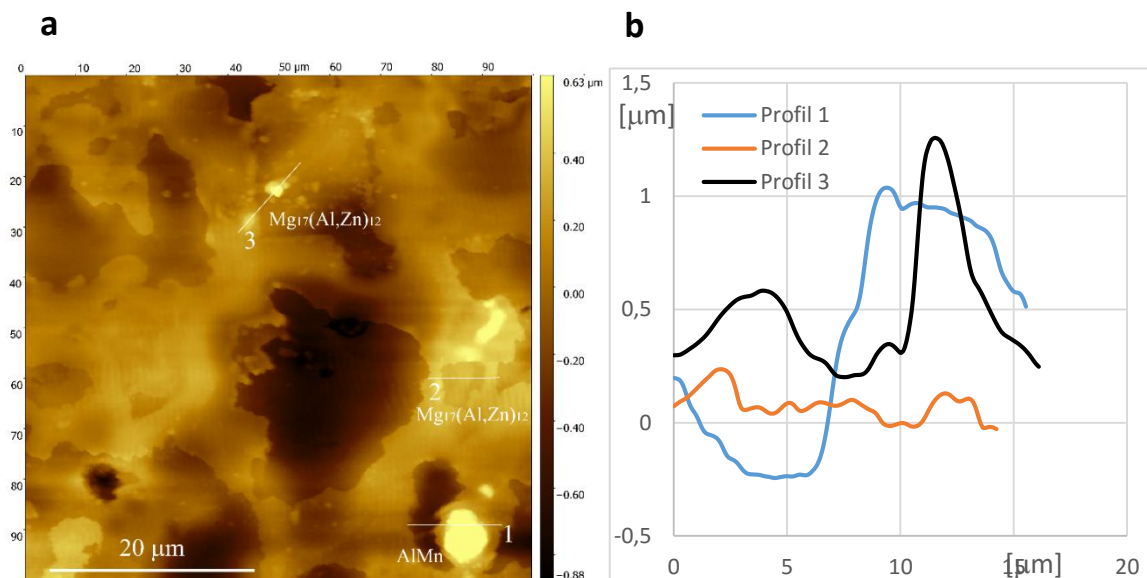
Obr. 4.3.24 : Morfologie (a) a profil (b) povrchu vzorku slitiny AZ61, doba koroze 48 hodin.



Obr. 4.3.25 : Morfologie (a) a profil (b) povrchu vzorku slitiny AZ61, doba koroze 72 hodin.

Během dalších 24 hodin (celkový čas 48 hodin) vystavování koroznímu prostředí docházelo k pokračující rovnoměrné korozi hořčíkové matrice a k zvýraznění přítomnosti manganem obohacených oblastí částice 3 (obr. 4.3.24). AlMn částice 1 je nadále lokálně napadána korozí na rozhraní (obr. 4.3.24b).

Po 72 hodinách již je korozní napadání na rozhraní mezi částicí 1 a matricí Mg dosti patrné a matrice kolem částice silně koroduje do hloubky (obr. 4.3.25). Místo polohy částice 2 je již jen slabě viditelné a je zřejmé, že mizí v důsledku rovnoměrné koroze hořčíkové matrice.



Obr. 4.3.26 Morfologie (a) a profil (b) povrchu vzorku slitiny AZ61, doba koroze 96

Poslední pozorování bylo provedeno po 96 hodinách a z obrázků morfologie i profilu je patrné, že nedošlo k žádné významné změně. Jak částice 1, tak částice 3 jsou nadále přítomny (obr. 4.3.26a) a vystupují vysoko nad rovinu povrchu matrice vzorku, která silně koroduje a vzniká tak vysoké převýšení (obr. 4.3.26b). Z profilu povrchu je zřejmá pokračující lokální koroze na rozhraní, kde silně koroduje matrice, zatímco samotná částice korozi odolává (obr. 4.3.26b).

5. Diskuze výsledků

Mechanismus degradace a uvolňování částic z povrchu hořčíkových slitin je založen na galvanické korozi mezi částicemi β -precipitátů $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$ a hořčíkovou maticí α , případně za pomoci eutektika $\alpha+\beta$. K tomu dochází v důsledku rozdílných elektrochemických potenciálů. V první fázi dojde k rozpuštění hořčíkové matrice a ve fázi druhé je rozpuštěno eutektikum, přičemž v důsledku toho jsou částice uvolněny respektive vylomeny z povrchu slitiny, tedy i implantátu [16, 21].

Korozní odolnost slitin typu AZ je přímo úměrná jejímu obsahu hliníku až do obsahu 6 hmot. %. S rostoucím obsahem hliníku roste odolnost slitiny v důsledku vyššího množství částic fáze $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$, které mají zpevňující vliv na hořčíkovou matici a zvýšenou korozní odolnost. Z toho vyplývá, že slitina AZ61 s vyšším obsahem zinku a tedy částic $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$ má vyšší korozní odolnost než slitina AZ31 [16, 21].

V rámci experimentu bylo zjištěno, že hořčíková slitina AZ31 vykazuje v přítomnosti korozního prostředí roztoku SBF (bez přídavku Ca a Mg) aktivní korozní chování. Částice respektive fáze na bázi AlMn korodují na fázovém rozhraní s hořčíkovou maticí. Během tohoto procesu vznikají korozní zplodiny na rozhraní. V závislosti na velikosti částice dojde po určité době k uvolnění částice AlMn z povrchu vzorku z důvodu nahromadění korozních zplodin po stranách částice. Na místě částice zůstane důlek a korozní zplodiny, které ji obklopovaly. Ty vyčnívají nad povrch vzorku a následně podléhají korozi společně s α -maticí, čímž se uvolňují do okolního protékajícího SBF roztoku. K této korozi dochází velmi intenzivně. K uvolnění těchto částic došlo již během 3 hodin korozní degradace.

Částice na bázi $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$ korodují rovnoměrně společně s hořčíkovou maticí. Částice $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$ mohou mít některou svoji oblast obohacenou o mangan. Oblasti s vyšším obsahem manganu korodují pomaleji, než oblasti s nižším obsahem manganu. Oblasti obohacené o mangan následně korodují způsobem podobným částicím AlMn. A to za vzniku galvanického článku mezi maticí a částicí a lokálním korozním napadením na rozhraní za vzniku korozních zplodin, které se vyloučí po stranách částice. Nakonec dojde k uvolnění těchto o mangan obohacených oblastí z povrchu vzorku.

V případě použití korozního prostředí v podobě SBF+ dochází ke zpomalení korozní aktivity a to jak v případě částic AlMn, tak dvoufázových částic $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$. Během korozních procesů dochází buď k lokálnímu koroznímu napadení na rozhraní AlMn částic a matrice a uvolnění částice stejně jako v předchozích případech v přítomnosti SBF, nebo dojde k uvolnění pouze některé části AlMn částice přičemž korozní produkty mohou zaplnit uvolněné prostory a korozi tak zpomalí. U vzorku AZ31 došlo k uvolnění části AlMn částice v SBF+ po 83 hodinách od vystavení vzorku koroznímu prostředí SBF+ a uvolnění zbytku částice po 93 hodinách. Za stejnou dobu u stejného vzorku nastalo u jiné AlMn částice agresivní korozní napadení na rozhraní, přesto nedošlo k uvolnění částice po celou dobu pozorování a to z důvodu rozdílné velikosti částice. Vyšší objem částic AlMn zvyšuje jejich odolnost proti uvolnění z povrchu vzorku.

Dále bylo pozorováno, že dochází k lokálnímu napadání na rozhraní i v případě částice na bázi $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$. Nebylo tak agresivní jako v případě částic AlMn , přesto přispělo k uvolnění této částice z povrchu vzorku po 46 hodinách od vystavení SBF+.

Hořčíková slitina AZ61 vykazuje oproti slitině AZ31 vyšší korozní odolnost, přičemž k ní silně přispívají ve struktuře rozmístěné částice na bázi AlMn a $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$. Při vystavení slitiny koroznímu prostředí SBF+ respektive SBF docházelo ke korozi hořčíkové matrice, ne však k uvolnění částic $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$ rozmístěných ve struktuře. Ty fungovaly jako zpevňující prvek ve struktuře a bránily rovnoměrné korozi celého povrchu. A to z důvodu jejich vysoké koncentrace, která byla vyšší než u AZ31. Během pozorování došlo k uvolnění pouze jediné částice typu $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$ a to již po půl hodině vystavení roztoku SBF+. Tato částice měla velmi nízký profil a proto její uvolnění je spíše výjimkou. Po dobu pozorování 96 hodin v SBF+ nedošlo k uvolnění ani jedné AlMn částice, či částice obohacené o mangan.

Během pozorování vzorku AZ61 v SBF byla koroze matrice velmi prudká a docházelo k uvolnění vysokého množství korozních produktů do okolního SBF roztoku. To zvyšovalo obtížnost pozorování a potvrdilo domněnku slabé korozní odolnosti v porovnání se vzorky vystavené koroznímu prostředí SBF+. Pozorování doprovázel drift vzorku, kdy postupně mizela většina pozorovaných částic mimo záběr měřicí oblasti. Částice $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$ v pozorovaném vzorku zůstaly, přestože matrice kolem nich korodovala až do hloubky několika mikrometrů. V případě slitiny AZ61 v SBF došlo již po pěti hodinách k zvýšení profilu částic nad hladinu povrchu o 0,1-1,2 μm a po 24 hodinách byly částice přibližně 2-3 μm nad okolním povrchem korodované matrice. Při porovnání se slitinou AZ31 je zde pozorována vyšší korozní odolnost částic a vyšší zpevňující účinek v důsledku jejich větší koncentrace v objemu a velikosti.

Při srovnání s literaturou [16], kde se uvažuje postupná korozní degradace matrice, eutektika a následně uvolnění částice dochází v krátkých časových úsecích k rozdílnému chování. Při delších časových úsecích se chování korozních dějů shoduje s literárními podklady [16, 21].

V případě slitiny AZ31 bylo potvrzeno uvolňování částic v důsledku lokálního korozního napadání na rozhraní mezi částicí a hořčíkovou maticí, které mělo za následek nahromadění korozních produktů po stranách částice, která se následně uvolnila. V případě pozorování vzorků slitiny AZ61 můžeme předpokládat možnost uvolnění částice, pokud dojde k masivní korozní degradaci okolní matrice.

V případě částic AlMn rozhodně nedochází k uvolňování z hloubky pod povrchem okolní matrice, aniž by v okolí nevznikly nárůstky korozních zplodin. Výjimku tvoří částice, okolo kterých matrice zkorodovala do hloubky a umožnila tak jejich uvolnění z důvodu jejich převýšení nad okolním povrchem a oslabení vazeb částice na matici, která zkorodovala.

Důvod přítomnosti manganu ve slitinách AZ61 a AZ31 je jeho schopnost vyvázat ze slitiny železo. Mangan však tvoří též již zmíněné částice AlMn . Ty poté ovlivňují korozní chování slitin. V principu dochází při krátkých časových intervalech prvně ke korozi na rozhraních částic rozmístěných ve struktuře (primárně AlMn částic) a

rovnorné korozi matrice dle výše popsaného chování. V delších časových úsecích probíhá korozi chování dle dějů popsaných v literatuře [16, 21].

Ve vzorcích slitiny AZ31 a AZ61 v SBF+ i v SBF byla potvrzena zpevňující schopnost částic $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$ a jejich vliv na zvýšení korozi odolnosti slitin. U slitiny AZ61 je jejich obsah vyšší a proto i korozi odolnost slitiny je vyšší oproti slitině AZ31, která má menší obsah zinku a tedy i částic $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$.

6. Závěry

V rámci závěrečné práce byla navržena a vypracována metodika vyhodnocování in-situ korozní degradace založená na vzorcích z hořčíkové slitiny AZ31 a AZ61 a jejich pozorování metodou AFM v Hankových roztocích.

Mikrostruktura slitin AZ31 a AZ61 je tvořena hořčíkovou α -matricí, β -precipitáty $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$ a částicemi AlMn.

Pozorované částice AlMn vykazovaly lokální napadání na rozhraní mezi částicí a hořčíkovou matricí za vzniku mikro-galvanického článku. V případě použití SBF u slitin AZ31 došlo v důsledku nahromadění korozních zplodin po stranách částice k jejímu uvolnění. V případě použití SBF+ díky přítomnosti vápníku a hořčíku v SBF docházelo k tomu, že se zaplňovaly zkorodované prostory korozními produkty a nedošlo tak k uvolnění AlMn částic. U vzorku slitiny AZ31 docházelo u částic na bázi $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$ k rovnoměrné korozi. V případě použití SBF+ byla zaznamenána i nepatrná lokální koroze na rozhraní částice a matrice.

U slitiny AZ61 se projevila vyšší korozní odolnost z důvodu vyššího množství vyloučené fáze $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$ proti uvolnění z povrchu vzorku. Při žádném z pozorování za přítomnosti SBF nedošlo k uvolnění částice $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$ z povrchu vzorku a tyto částice tak zvyšovaly korozní odolnost vzorku, neboť hořčíková matrice korodovala velmi rychle. V přítomnosti SBF+ docházelo ke stejnému chování částic za pomalejší koroze hořčíkové matrice a s výjimkou jedné částice $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$ s nízkým profilem, která se uvolnila. U vzorku slitiny AZ61 v přítomnosti SBF+ nedošlo k uvolnění částic na bázi AlMn.

Z výsledků vyplývá, že navržená metodika in-situ hodnocení korozní odolnosti hořčíkových slitin je vhodná pro potvrzení mechanismů korozní degradace. Rychlost koroze je závislá na korozním prostředí. Koroze implantátů probíhá rychleji v přítomnosti neobohaceného SBF roztoku, než v obohaceném. Bylo pozorováno, že hořčíková slitina AZ61 vykazuje vyšší korozní odolnost než slitina AZ31.

7. Přehled použitých zkratk a symbolů

hm. %	Hmotnostní procenta
ASTM	American Society for Testing and Materials
MEM	Minimum Essential Medium
HBDC	Human Bone Derived Cells
HBSS	Hank Balanced Salt Solution
AFM	Atomic Force Microscopy
SPM	Scanning Probe Picroscopy
SEPM	Scanning electrochemical potential microscopy

8. Seznam použité literatury

- [1] GROGAN, J.A., B.J. O'BRIEN, S.B. LEEN a P.E. MCHUGH. A corrosion model for bioabsorbable metallic stents. *Acta Biomaterialia*. 2011, 7(9), 3523-3533. DOI: 10.1016/j.actbio.2011.05.032. ISSN 17427061. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1742706111002339>
- [2] MORDIKE, B. L a T. EBERT. Magnesium. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2001, 302(1): 37-45 [cit. 2015-10-14]. DOI: 10.1016/S0921-5093(00)01351-4. ISSN 09215093. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509300013514>
- [3] XIN, Y., T. HU a P.K. CHU. In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: A review. *Acta Biomaterialia*. 2011, 7(4), 1452-1459. DOI: 10.1016/j.actbio.2010.12.004. ISSN 17427061. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1742706110005556>
- [4] DRÁPALA, J., KUCHAR, L., TOMÁŠEK, K. a TROJANOVÁ, Z. Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík – příměs. Ostrava: Vysoká škola Baňská - TU, 2004, 172 s. ISBN 80-248-0579-0.
- [5] W.J. KIM. *On Coble creep in Mg-9Al-1Zn alloy with ultrafine-grained microstructure* [online]. In: The University of Tennessee, Knoxville, Prosinec 2007 [cit. 2016-03-15]. Dostupné z: <http://www.slideshare.net/ysina/high-temperature-deformation-creep-az91younes-sina>
- [6] AVEDESIAN, M. M. Magnesium and Magnesium Alloys. 1 ed. Materials Park OH: ASM International, 1999, 314 s. ISBN 08-717-0657-1.
- [7] EDDY JAI POINERN, Gérard, Sridevi BRUNDAVANAM a Derek FAWCETT. Biomedical Magnesium Alloys: A Review of Material Properties, Surface Modifications and Potential as a Biodegradable Orthopaedic Implant. *American Journal of Biomedical Engineering*. 2012-12-7, vol. 2, issue 6, s. 218-240. DOI: 10.5923/j.ajbe.20120206.02. Dostupné z: <http://article.sapub.org/10.5923.j.ajbe.20120206.02.html>
- [8] WITTE, Frank, Norbert HORT, Carla VOGT, Smadar COHEN, Karl Ulrich KAINER, Regine WILLUMEIT a Frank FEYERABEND. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* [online]. 2008, vol. 12, 5-6, s. 63-72 [cit. 2014-04-13]. DOI: 10.1016/j.cossms.2009.04.001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359028609000357>
- [9] International Magnesium Association. *Intlmag* [online]. [cit. 2015-10-28]. Dostupné z: <http://www.intlmag.org/magnesiumresources/alloys.cfm>

- [10] AGHION, E, B BRONFIN a D ELIEZER. The role of the magnesium industry in protecting the environment. *Journal of Materials Processing Technology*. 2001, 117(3), 381-385. DOI: 10.1016/S0924-0136(01)00779-8. ISSN 09240136. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924013601007798>
- [11] *Materials Science and Technology: Magnesium alloys and applications*. Leeds: Maney Publishing, 1994, č. 10. ISSN 0267-0836. Dostupné z: <http://www.maneyonline.com/doi/pdfplus/10.1179/mst.1994.10.1.1>
- [12] OCENÁŠEK, Vladivoja a František HNILICA. Struktura a vlastnosti hořčíkové slitiny AZ91 lité do písku a metodou squeeze casting. *Nanocon 2014* [online]. Hradec nad Moravicí: Metal, 2004 [cit. 2016-03-15]. Dostupné z: http://konsys-t.tanger.cz/files/proceedings/metal_04/papers/145.pdf
- [13] HORYNOVÁ, Miroslava, Josef ZAPLETAL, Pavel DOLEŽAL a Pavel GEJDOŠ. Evaluation of fatigue life of AZ31 magnesium alloy fabricated by squeeze casting. *Materials*. 2013, **45**, 253-264. DOI: 10.1016/j.matdes.2012.08.079. ISSN 02613069. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306912006310>
- [14] Fojt L., Doležal P. In-situ study of magnesium alloys degradation in SBF solutions using AFM. Presentation presented at: [Seminář o metodách blízkého pole 2015; 2015, Jan, Lednice, Česká republika]
- [15] YUN, Yeoheung, Zhongyun DONG, Namheon LEE, et al. Revolutionizing biodegradable metals. *Materials Today*. 2009, **12**(10), 22-32. DOI: 10.1016/S1369-7021(09)70273-1. ISSN 13697021. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702109702731>
- [16] ATRENS, Andrej, Ming LIU a Nor Ishida ZAINAL ABIDIN. Corrosion mechanism applicable to biodegradable magnesium implants: A review. *Materials Science and Engineering: B*. 2011, **176**(20), 1609-1636. DOI: 10.1016/j.mseb.2010.12.017. ISSN 09215107. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510711000158>
- [17] SONG, Guan Ling; ATRENS, Andrej. Corrosion mechanisms of magnesium alloys. *Advanced engineering materials*, 1999, 1.1: 11-33.
- [18] OYANE, Ayako, Kazuo ONUMA, Atsuo ITO, Hyun-Min KIM, Tadashi KOKUBO a Takashi NAKAMURA. Formation and growth of clusters in conventional and new kinds of simulated body fluids. *Journal of Biomedical Materials Research*. 2003, 64A(2): 339-348. DOI: 10.1002/jbm.a.10426. ISSN 0021-9304. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jbm.a.10426>
- [19] HELEBRANT, Ales; JONASOVA, Lenka; SANDA, Ludvik. The influence of simulated body fluid composition on carbonated hydroxyapatite formation. *Ceramics*, 2002, 46.1: 9-14.

- [20] AL-ABDULLAT, Yousef, et al. Surface Modification of Magnesium by NaHCO₃ and Corrosion Behavior in Hank's solution for New Biomaterial Applications. *Materials Transactions*, 2001, 42.8: 1777-1780.
- [21] ZHAO, M.-C., M. LIU, G. L. SONG a A. ATRENS. Influence of Homogenization Annealing of AZ91 on Mechanical Properties and Corrosion Behavior. *Advanced Engineering Materials*. 2008, 10(1-2), 93-103. DOI: 10.1002/adem.200700234. ISSN 14381656. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adem.200700234>
- [22] THOMPSON, D.H.: General Tests and Principles. Handbook on Corrosion Testing and Evaluation. John Wiley and Son Inc., New York, 1971. 115 s.
- [23] ČSN 03 8137: Ochrana proti korozi. KOVY, SLITINY A KOVOVÉ POVLAKY: Metalografické vyhodnocování korozního napadení. Praha: Český normalizační institut, 1990. 20 s.
- [24] MAI, Wenjie. Fundamental Theory of Atomic Force Microscopy. *Nanoscience* [online]. [cit. 2016-02-15]. Dostupné z: <http://www.nanoscience.gatech.edu/zlwang/research/afm.html>
- [25] Atomic force microscopy in liquid: biological applications. Weinheim: Wiley-VCH, c2012, xix, 362 p. ISBN 978-3-527-32758-4.
- [26] Veeco. Scanning Probe Microscopy (SPM) Modes of Operation. Presentation, 2005.
- [27] NAKHAIE, Davood, Ali DAVOODI, Amin IMANI, J. LELITO a J.S. SUCHY. The role of constituent phases on corrosion initiation of NiAl bronze in acidic media studied by SEM–EDS, AFM and SKPFM. *Corrosion Science*. 2014, **80**(10), 104-110. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.11.017. ISSN 0010938x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X1300499X>
- [28] Kirkland NT, Lespagnol J, Birbilis N, Staiger MP. A survey of bio-corrosion rates of magnesium alloys. *Corrosion Sci* 2010;52:287–91.
- [29] SAMANIEGO, Alejandro, Irene LLORENTE a Sebastián FELIU. Combined effect of composition and surface condition on corrosion behaviour of magnesium alloys AZ31 and AZ61. *Corrosion Science*. 2013, **68**, 66-71. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.10.034. ISSN 0010938x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X12005185>
- [30] WALTER, R., M. Bobby KANNAN, Changsong DAI a Feixia YANG. Influence of surface roughness on the corrosion behaviour of magnesium alloy. *Materials*. 2011, **32**(4), 2350-2354. DOI: 10.1016/j.matdes.2010.12.016. ISSN 02613069. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306910007442>

[31] WEN, Zhaohui, Changjun WU, Changsong DAI a Feixia YANG. Corrosion behaviors of Mg and its alloys with different Al contents in a modified simulated body fluid. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009, **488**(1), 392-399. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.08.147. ISSN 09258388. Dostupné také z:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838809017332>

[32] AMBAT, Rajan, Naing Naing AUNG a W ZHOU. Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy. *Corrosion Science*. 2000, **42**(8), 1433-1455. DOI: 10.1016/S0010-938X(99)00143-2. ISSN 0010938x. Dostupné také z:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X99001432>

[33] SONG, Guangling, Amanda L BOWLES a David H STJOHN. Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D. *Materials Science and Engineering: A*. 2004, **366**(1), 74-86. DOI: 10.1016/j.msea.2003.08.060. ISSN 09215093. Dostupné také z:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509303008177>

[34] SONG, Yingwei, Dayong SHAN, Rongshi CHEN, Fan ZHANG a En-Hou HAN. Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid. *Materials Science and Engineering: C*. 2009, **29**(3), 1039-1045. DOI: 10.1016/j.msec.2008.08.026. ISSN 09284931. Dostupné také z:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493108002130>

[35] CATHY LIU, Dr, Liu JUNWEI, Lu SHIQIANG, Hou JIANBAO, Ouyang ZIPENG a Ren MINGLIANG. The effect of microstructure and the related bio-corrosion behavior of AZ91D Mg alloy in SBF artificial body fluid. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2015, **62**(3), 182-186. DOI: 10.1108/ACMM-01-2015-1497. ISSN 0003-5599. Dostupné také z: <http://www.emeraldinsight.com/doi/abs/10.1108/ACMM-01-2015-1497>

[36] KRAWIEC, H., S. STANEK, V. VIGNAL, J. LELITO a J.S. SUCHY. The use of microcapillary techniques to study the corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy at the microscale. *Corrosion Science*. 2011, **53**(10), 3108-3113. DOI: 10.1016/j.corsci.2011.05.054. ISSN 0010938x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X11002769>

[37] HAN, G.M., Z.Q. HAN, A.A. LUO a B.C. LIU. Microstructure characteristics and effect of aging process on the mechanical properties of squeeze-cast AZ91 alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, **641**, 56-63. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.04.042. ISSN 09258388. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838815010208>